CHEMISCH-
TECHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN

ZUR

BEAUFSICHTIGUNG

DES

CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

ZWEITER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

CHEMISCH-TECHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN
ZUR
BEAUFSICHTIGUNG
DES
CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

Unter Mitwirkung
von

L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt, C. Engler,
C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, G. Kraemer, A. Ledebur, M. Liebig,
C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewsky,
B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel,
P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold,

herausgegeben
von

DR. JUL. POST,
Professor an der technischen Hochschule zu Hannover.

ZWEITE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

MIT 132 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1890 — 1891.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Das vorliegende Buch ist aus dem Bedürfniss hervorgegangen, eine zuverlässige Zusammenstellung der im chemischen Fabrikbetriebe gebräuchlichen Untersuchungsmethoden zu besitzen.

Es giebt ja bereits eine Reihe vortrefflicher Werke, welche, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, die Prüfung und Werthermittelung der von der Natur und der Industrie gelieferten Erzeugnisse lehrt, wir haben aber noch kein Buch, das, den einzelnen chemischen Industrien sich gleichsam anschmiegend, ein Bild derjenigen Untersuchungsmethoden gebe, welche die Praxis als die gerade für ihr Bedürfniss brauchbarsten und geeignetsten herausgebildet hat.

Die bei den analytisch-technischen Arbeiten maassgebenden Gesichtspunkte sind bekanntlich häufig wesentlich verschieden von denjenigen, welche für rein wissenschaftliche oder sonstige Zwecke in Frage kommen. Es handelt sich dabei jedoch nicht nur allgemein, wie man häufig ausgesprochen findet, um ein rascheres und leichteres Arbeiten auf Kosten der Genauigkeit der Ergebnisse. Die Bestimmungen des Gehaltes an Edelmetall in Erzen und Hüttenproducten z. B. gehören wohl zu den schärfsten, welche überhaupt gemacht werden. Wie für die gesammte Leitung des Betriebes, so ist auch für die Beaufsichtigung der chemischen Vorgänge in demselben in erster Linie stets maassgebend für den Techniker der wirthschaftliche Charakter seiner Thätigkeit. Dieser kann allerdings unter Umständen selbst Pauschanalysen zulassen, ja zur Zeitersparniss sogar gebieten; er drängt eben den Chemiker in die Rolle eines — wenn auch ersten und unentbehrlichen — Gehülfen.

Um den eben dargelegten Ansprüchen zu genügen, durfte ein Handbuch der Untersuchungen im chemischen Grossbetriebe nicht von einem Einzelnen abgefasst werden, es musste vielmehr eine Sammlung von Einzelbeschreibungen bieten, welche von solchen bewährten Fachmännern geliefert waren, die sich eingehend mit den analytischen Arbeiten innerhalb eines Industriezweiges selbst zu beschäftigen Gelegenheit hatten. Nur da, wo die Literatur bereits vereinzelt Arbeiten dieser Art bot, oder wo ein Berichterstatter in directer Beziehung mit der Praxis, ihren Leitern und Chemikern stand, konnte von dieser Regel abgesehen werden [1]). Dieser Forderung ist, wie ein Blick in das Mitarbeiterverzeichniss, S. IX, sowie in das Buch selbst zeigt, genügt worden.

Zur Erleichterung für die Benutzung des Werkes war es geboten, eine Gleichartigkeit in der Behandlung der einzelnen Capitel anzustreben. Soweit dies, angesichts der Verschiedenartigkeit der einzelnen Industrien, dem verschiedenen Grade der Ausbildung, welchen die analytischen Methoden bislang erfahren haben, und endlich der verschiedenen Schreib- und Behandlungsweise der Berichterstatter möglich war, ist es geschehen. Jedes Capitel behandelt einen Industriezweig und zerfällt in die drei Haupttheile: „Rohstoff“, „Betrieb“, „Erzeugniss“, denen als orientirende Einleitung ein vierter „Uebersicht“ vorangestellt ist. In der Mehrzahl der Capitel wurde diese Uebersicht kurz und knapp gefasst; dann hat aber jeder der drei Hauptabschnitte (Rohstoff, Betrieb, Erzeugniss) noch eine besondere Einleitung empfangen; einige Berichterstatter haben dagegen vorgezogen, alle allgemeinen Bemerkungen in einer ausführlicheren „Uebersicht“ voranzustellen. Es ist überhaupt bei dieser Eintheilung nicht engherzig verfahren worden; wo es zweckmässig erschien, wurden z. B. „Rohstoff“ und „Betrieb“ zusammengefasst. Etwaige Wiederholungen aus den speciellen Theilen in den Uebersichten sollen zur Erleichterung des Ueberblicks dienen.

Auch bei der Begrenzung des aufzunehmenden Stoffes sind praktische Rücksichten bestimmend gewesen. So wurden diejenigen Industrieerzeugnisse, welche, wie z. B. die Mehrzahl der Nahrungs-

---

[1]) Der **Herausgeber** hält es für seine Pflicht, auch an dieser Stelle für die ihm bezüglich seiner Referate von den verschiedensten Seiten gewährte Unterstützung den verbindlichsten Dank auszusprechen.

mittel, bereits anderweitig eine selbständige und zuverlässige Bearbeitung erfuhren und bei deren Fabrikation die chemische Aufsicht nichts analytisch Eigenartiges besass, unberücksichtigt gelassen; auch die specifisch ausserdeutschen Industrien (Verbreitung von Kelp, von Seewassermutterlauge u. s. w.) sowie die sogenannten „Kleineren Industrien“ sind nicht aufgenommen worden.

Um den Umfang möglichst zu beschränken, ist die Kenntniss der der allgemeinen Analyse angehörenden Methoden als bekannt vorausgesetzt. Das Werk soll eben eine Ergänzung zu den Lehrbüchern der allgemeinen Analyse bilden. Forderte jedoch ein Fabrikationszweig eine, wenn auch nicht weitgehende, Modification eines allgemeinen analytischen Verfahrens, so ist die genaue Beschreibung nicht unterlassen worden.

Häufig wandert bekanntlich das Erzeugniss einer Fabrik als Rohstoff in eine andere, nicht immer ist aber die gebräuchliche Prüfungsart in beiden Industrien die gleiche und nicht immer durfte daher einfach verwiesen werden.

Göttingen, im August 1880.

Dr. Jul. Post.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Für die Bearbeitung dieser zweiten Auflage wurde eine Anzahl neuer Mitarbeiter (siehe nebenstehendes Verzeichniss) gewonnen.

Das Capitel „Cement" ist von Dr. Heintzel (Lüneburg) mit Zugrundelegung des Textes zur ersten Auflage (Dr. Michaelis, Berlin) bearbeitet worden.

Neu aufgenommen sind die Capitel: Rauchgas, Wein, Kautschuk und Guttapercha.

Hannover, im December 1890.

Dr. Jul. Post[1]).

---

[1]) Da ich voraussichtlich ausser Stande sein werde, als chemischer Schriftsteller wieder an die Oeffentlichkeit zu treten und zwei begonnene und erst zum Theil veröffentlichte Untersuchungen (Ueber den Weldon-Schlamm und über Superphosphate) abzuschliessen, so möchte ich wenigstens nicht unterlassen, für die mir dabei gewährte Anregung und Unterstützung meinem Freunde Professor Dr. Paul Wagner in Darmstadt und meinem Vetter Bauinspector C. D. Post in Neuhaus a. O. zu danken.

Mitarbeiter-Verzeichniss.

L. Aubry, Director der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München.

Dr. E. Borgmann, Docent am Fresenius'schen chemischen Laboratorium in Wiesbaden.

Dr. C. Deite, Chemiker und Fabrikbesitzer in Berlin.

H. Drehschmidt, Chemiker der städtischen Gaswerke in Berlin.

Dr. C. Engler, Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Dr. C. Heintzel, Vorsteher des Laboratoriums für Cement-Industrie zu Lüneburg.

Dr. Chr. Heinzerling, Chemiker, Biedenkopf (Hessen-Nassau).

Dr. A. Jena, Director der Zuckerfabrik Prosigk bei Cöthen.

Dr. G. Kraemer, Fabrikdirector in Berlin.

A. Ledebur, Professor an der Bergakademie zu Freiberg in Sachsen.

M. Liebig, Director der Zinkhütte und Chem. Fabrik in Hamborn bei Oberhausen (Rheinland).

Dr. C. J. Lindner, Privatdocent an der technischen Hochschule in München.

Dr. S. Marasse, Fabrikbesitzer in Berlin.

Dr. F. Muck, Vorsteher des berggewerkschaftlichen Laboratoriums und Lehrer der Chemie an der westfälischen Bergschule zu Bochum.

Dr. M. Müller, Professor an der technischen Hochschule in Braunschweig.

Dr. E. Noelting, Director der Chemie-Schule, Mühlhausen i. E.

W. Olschewsky, Hütten-Ingenieur, Laboratorium für die Thonwaaren-Industrie in Berlin.

Dr. B. Rathke, Professor an der Universität Marburg.

Dr. O. Reinke, Vorsteher des analytischen Laboratoriums der Versuchs-Station für Gährungs- und Stärke-Industrie in Berlin.

Dr. A. Schertel, Vorstand des Königl. Hütten-Laboratoriums Freiberg i. S.

Dr. H. Schwarz, weiland Professor an der technischen Hochschule in Graz.

Dr. C. Stünkel, Chemiker an der Fabrik von Ansbacher & Co. in Newyork.

Dr. P. Wagner, Professor und Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Dr. E. Weingärtner, Chemiker, Leipzig-Lindenau.

Dr. A. Weinhold, Professor in Chemnitz.

INHALTSVERZEICHNISS DES ZWEITEN BANDES.

Fünfte Gruppe.

Kalk, Cement und Gyps, Thonwaaren, Glas.

XIII. Kalk, Cement und Gyps.

XIV. Thonwaaren.

XV. Glas.

Sechste Gruppe.

Stärke, Dextrin, Zucker, Gährungsgewerbe.

XVI. Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Rübenzucker.

XVII. Wein.

XVIII. Bier.

XIX. Spiritus
(und Presshefe).

XX. Essig, Essigsäure, Acetate und Holzgeist.

Siebente Gruppe.

Farbstoffe, Färberei, Gerberei, Leim, Explosiv- und Zündstoffe.

XXI. Farbstoffe und zugehörige Industrie.

XXII. Leder, Kautschuk und Guttapercha.

XXIII. Leim.

XXIV. Explosiv- und Zündstoffe.

Nachträge.

Zu Band I.

Zu Band II.

FÜNFTE GRUPPE.

KALK, CEMENT, GYPS, THONWAAREN, GLAS.

INHALT.

XIII.

Kalk, Cement und Gyps[1]).

1) Kalk.

Uebersicht. Ein beträchtlicher Theil der Erdoberfläche besteht aus Kalkverbindungen, Calcium-Carbonaten, -Sulfaten, -Phosphaten, -Silicaten. Von diesen haben die Carbonate, wie Marmor, Kalkstein, Kreide, Mergel, sowohl die grösste räumliche Verbreitung, als auch die gewerblich hervorragendste Bedeutung. Gelangt das rohe feste Gestein zur Verwendung — für Bauzwecke und Kunsterzeugnisse — so tritt die chemische Beschaffenheit gegenüber den physikalischen Eigenschaften zurück. Sollen die Kalkmaterialien für technische Zwecke Verwendung finden, so wird auf die chemische Zusammensetzung besonderer Werth gelegt. Nur in wenigen Fällen können die natürlichen Calciumcarbonate für annähernd chemisch rein gelten; gewöhnliche Beimischungen sind Sand, Thon, Magnesiumcarbonat, Eisen- und Schwefelverbindungen. An dem Consum der Kalke nimmt die Soda- und Glasfabrikation, sowie das Hüttenwesen grossen Antheil. Hier gelangt der natürliche Stein, nur in zerkleinertem Zustande, zur Verwendung. Für die Erzeugung von Chlorkalk und als Scheidekalk in der Zuckerindustrie wird Aetzkalk — das durch Brennen von seiner Kohlensäure befreite Calciumcarbonat — gebraucht. Die allerbedeutendsten Mengen von Kalkmaterialien aber werden zur Bereitung von Luft- und Wassermörtel verwendet.

Rohstoff. *Uebersicht.* Die Untersuchung der Kalksteine erstreckt sich, falls dieselben als Bausteine verwendet werden sollen, auf Festigkeit und Wetterbeständigkeit, für alle übrigen gewerblichen Zwecke auf die Ermittelung des Gehaltes an Wasser, Bitumen oder organischer Substanz, an Kohlensäure, Calcium und Magnesiumoxyd; ferner an Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Eisen-, Manganoxyde, welche Körper auch zusammen als Thon bestimmt werden; endlich auf Bestimmung von Schwefel- und Phosphorsäure, sowie der Alkalien (und des Sandes).

---

[1]) In der ersten Auflage von Herrn D. W. Michaelis (Berlin) bearbeitet.

Kalkstein für Bausteine. Festigkeit. Die Ermittelung derselben geschieht am besten „auf Druck“ an Würfeln von 50 qcm Seitenfläche. Die gedrückten Flächen sollen vollkommen eben und parallel sein. Da die Druckfestigkeit des trockenen und nassen Kalksteines verschieden ist, so ist es von Wichtigkeit, das Material auch in vollkommen mit Wasser gesättigtem Zustande zu untersuchen.

Wetterbeständigkeit. Man prüft auf dieselbe, indem man Würfel von 50 qcm Seitenfläche vollständig mit Wasser tränkt und alsdann in einem Blechapparat [1]) der Einwirkung einer Kältemischung von 3 Theilen zerkleinertem Eis und 1 Theil Kochsalz aussetzt. Die Steine werden drei Stunden lang auf einer Temperatur von — 15° C. gehalten und alsdann in der Zimmerwärme wieder aufgethaut. Der Gefrier- und Thauprocess wird wiederholt. Ein Material ist um so frostbeständiger, je geringer die Gewichtsabnahme ist, welche es bei einer bestimmten Anzahl von Gefrierungen erleidet.

Kalkstein zur Fabrikation von Aetzkalk. Für Luftmörtel wird denjenigen Kalksteinen der Vorzug gegeben, welche dichte Structur haben, grossstückig brechen und möglichst reines Calciumcarbonat sind. Je geringer der Gehalt eines Kalksteins an Thon, Magnesiumcarbonat und Sand ist, um so gleichmässiger brennt sich derselbe, um so mehr wächst das Volumen beim Löschen, um so zarter wird das Pulver (Staubhydrat), um so ausgiebiger der Brei von Calciumhydroxyd. Für hydraulische Mörtel sind nur diejenigen Kalksteine brauchbar, welche einen bedeutenden Gehalt an Thon oder Magnesiumcarbonat besitzen.

1. Wasser. Die Wasserbestimmung zerfällt in die Ermittelung des hygroskopischen und des chemisch gebundenen Wassers. Für technische Zwecke genügt die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen man durch Trocknen der Probe bei 110 bis 120° erfährt; das Constitutionswasser des Thons wird durch Glühen der getrockneten Substanz und Absorption des ausgetriebenen Wassers im Chlorcalciumrohr ermittelt.

2. Organische Substanz. Der Gesammtglühverlust zeigt Kohlendioxyd, Constitutionswasser und organische Bestandtheile (Bitumen) an. Durch Gegenwart von Schwefelkies und Ferroverbindungen wird die Genauigkeit der Bestimmung beeinflusst.

3. Kohlendioxyd. Die Bestimmung desselben geschieht a) aus dem Gewichtsverlust bei der Zersetzung mittelst Salzsäure im Geissler'schen oder einem ähnlichen Apparat. b) Aus der Gewichtszunahme eines für die Absorption hergerichteten, mit Kalilauge oder Natronkalk gefüllten Apparates [2]); ebenfalls bei der Zersetzung der Substanz mittelst Salzsäure. c) Bei Abwesenheit von Magnesiumcarbonat in einem nach Scheibler's oder Dietrich's System construirten Apparat [3]).

---

[1]) Blümcke, Töpfer- und Ziegler-Zeitung, 1885, Nr. 38.

[2]) Rose-Finkener, 2, 785; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., §. 139.

[3]) Rose-Finkener, 2, 787; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., §. 139. g.

a) und b) geben für alle Kalke genaue Resultate, c) ist für technische Zwecke bei magnesiafreien Kalken am meisten zu empfehlen, da diese Methode in kürzester Frist hinreichend genaue Resultate giebt. Unter Berücksichtigung der in den von ihnen angewendeten Apparaten absorbirt bleibenden Kohlensäure haben Scheibler, Dietrich, Finkener und Michaelis Tabellen berechnet, welche für jeden Cubikcentimeter der entwickelten, am Apparat abgelesenen Kohlensäure das dem herrschenden Druck und der Temperatur entsprechende Gewicht an Kohlensäure resp. Calciumcarbonat ergeben.

α) Der Finkener-Scheibler'sche Apparat. An dem Stativ *A* (Fig. 1, a. f. S.) sind zwei communicirende Röhren *b* und *c* befestigt, von denen *b* oben offen, unten mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, so dass die Röhre einerseits mit *c* in Verbindung steht, andererseits mit dem Wasserreservoir *d*. Die calibrirte, in Centimeter (von 0 bis 300) getheilte Messröhre *c* ist oben durch eine Rohrleitung mit dem Luftreservoir *e* und der Entwickelungsflasche *f* in Verbindung gesetzt. *b* dient als Wasserstandsrohr und ist von gleicher Weite wie *c*. Das Gasentwickelungsgefäss *f* hat eine Capacität von 275 ccm, ist mit einem durchbohrten, eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen und durch einen etwa 0,25 m langen, dickwandigen Gasleitungsschlauch mit dem Luftreservoir *e* verbunden [1]). Ein Thermometer *g* und ein Barometer *h* sind zugleich an dem Stativ befestigt. Die Einschaltung zwischen Messröhre und Luftreservoir kann durch ein kurzes Ansatzrohr *i* mittelst Gummirohr und Quetschhahn zeitweise mit der Luft in Verbindung gesetzt werden; desgleichen die zwischen dem Wasserstandsrohr *b* und der Wasserflasche *d*.

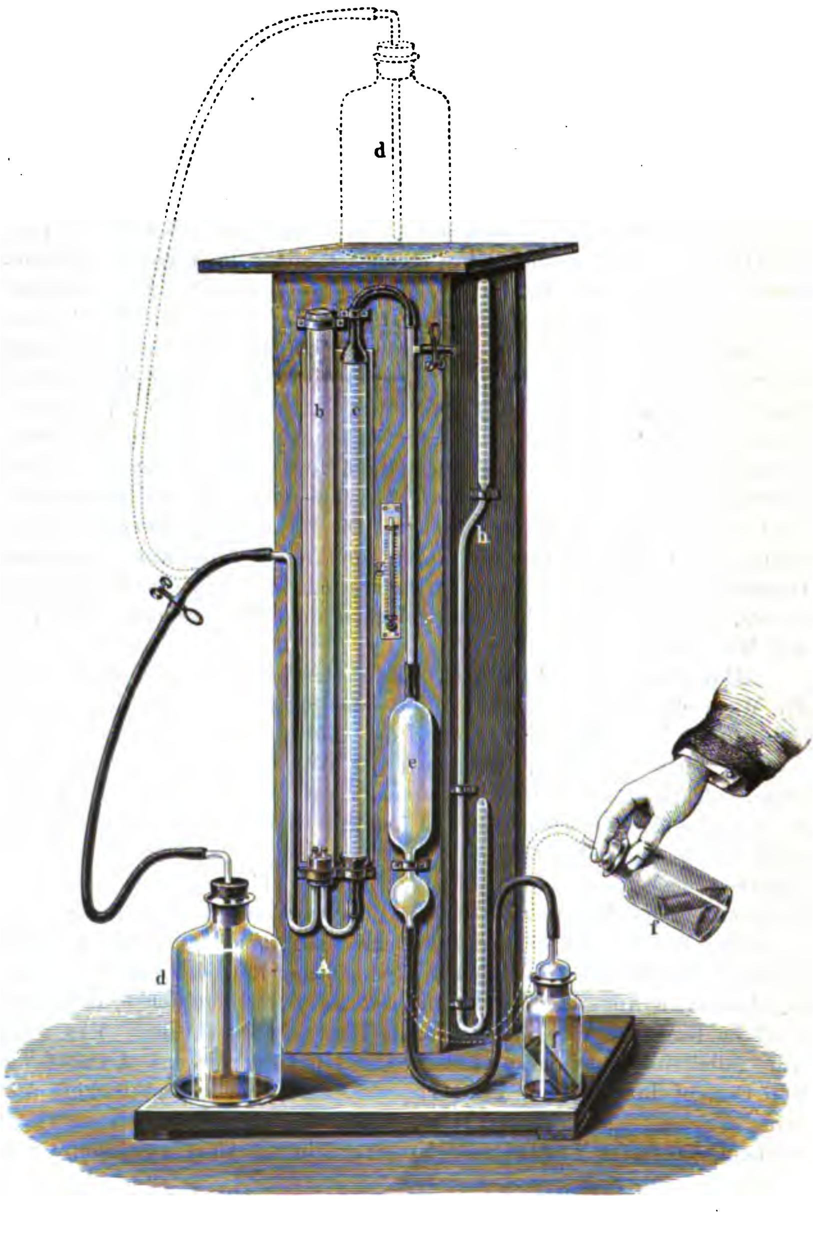
(Handhabung des Apparates.) Man setze bei geschlossenem Apparat die Wasserflasche auf die obere Platte des Stativs, öffne beide Quetschhähne und lasse Wasser bis über den Nullpunkt der Messröhre aufsteigen; nach dem Herunternehmen der Wasserflasche lasse man etwa eine Säule von 20 bis 30 cm abfliessen. Auf diese Weise tritt Luftverdünnung in der Messröhre ein und jedwede Undichtigkeit giebt sich alsbald durch dauerndes Sinken kund, während andernfalls die Niveaudifferenz nach kurzer Zeit dieselbe bleibt. Hat man sich von dem Dichthalten des Apparates überzeugt, so wird auf den Nullpunkt eingestellt. Vor Beginn des Versuches trocknet man das Entwickelungsgefäss, bringt 1 ccm concentrirte Kochsalzlösung in dasselbe und lässt den geschlossenen Apparat etwa 15 Minuten mit derselben stehen, damit die Luft im Entwickelungsgefäss sich mit Wasserdampf sättige. Man wägt nun, falls reines Calciumcarbonat zur Untersuchung vorliegt, 0,8 bis 0,9 g, von Cement-Rohmischung etwa 1 g, welche zuvor scharf getrocknet und fein zerrieben sind, ab, bringt sie vorsichtig auf den Boden des Entwickelungsgefässes *f*, füllt mittelst einer Pipette 15 ccm Salzsäure von

---

[1]) Zu *f* gehört das kleine längliche Säuregefäss *f'*.

1,12 spec. Gew. in das Säuregefäss *f'*, setzt dieses in die Entwickelungsflasche und schliesst letztere durch sanftes Eindrehen des einge-

Fig. 1.



fetteten Stopfens. Die durch Compression erzeugte Niveaudifferenz gleicht man nach Verlauf von zwei Minuten durch Oeffnen des oberen Quetschhahnes aus. Darauf lässt man etwa 25 ccm Wasser abfliessen und neigt, indem man den Quetschhahn zur Wasserflasche in der Hand hat, das Entwickelungsgefäss, so dass die Säure zur Substanz treten kann; durch Schwenken befördert man die Einwirkung und lässt der Gasentwickelung entsprechend Wasser abfliessen, ohne dass eine wesentliche Niveaudifferenz entsteht. Das Entwickelungsgefäss wird dabei mittelst Daumen, Zeige- und Mittelfinger nur am Halse gefasst, um Erwärmung möglichst zu vermeiden. Man schüttelt so lange, wie das Gasvolumen noch zunimmt, stellt nach Verlauf von fünf Minuten beide Wassersäulen genau ins Niveau, liest das Gasvolumen ab, sieht nach Temperatur und Barometerstand und hat dann nur die betreffenden Orts in der Tabelle [1]) verzeichnete Zahl mit den gefundenen Cubikcentimetern zu multipliciren, um den Gehalt an Calciumcarbonat nach Gewicht zu finden. Aus diesem ist der Procentgehalt zu berechnen. Um richtig zu arbeiten, ist vor Allem Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Arbeitsraumes während der Versuchsdauer nicht schwankt. Der Apparat ist vor strahlender Wärme zu schützen.

β) Der Baur'sche Apparat. In der Klammer des Stativs (Fig. 2, a. f. S.) ist ein mit sogenannter Sperrflüssigkeit gefülltes, etwa 5 cm weites, am unteren Ende mit Ablaufhahn versehenes Gefäss *b* eingehängt. In die Flüssigkeit taucht der graduirte Messcylinder *c*, welcher mittelst Glas- und Kautschukröhren mit der Entwickelungsflasche *a* in Verbindung gesetzt ist. Letztere besteht aus einer, in der oberen Hälfte mit Fries bekleideten, etwa 50 ccm fassenden Standflasche und einem mittelst Gummistopfen in dieselbe eingesetzten Kölbchen mit seitlicher Oeffnung. Die Verbindung zwischen *a* und *b*, sowie zwischen jedem dieser Apparattheile und der Luft wird durch den Dreiweghahn *d* vermittelt.

(Handhabung.) Bei Benutzung des Apparates wird der Dreiweghahn *d* in die Stellung gebracht, dass der Messcylinder *c* mit der äusseren Luft in Verbindung steht; alsdann wird durch den oberen Trichter Sperrflüssigkeit in den *c* umfassenden Cylinder gegossen und diese auf den Nullpunkt eingestellt. Man dreht nunmehr den Dreiweghahn so, dass das Entwickelungsgefäss *a* mit der äusseren Luft communicirt, bringt die zu untersuchende Substanz in die Standflasche des Entwickelungsgefässes, die Säure durch die seitliche Oeffnung in das birnförmige Kölbchen und verschliesst das Standgefäss mittelst Gummistopfen. (Es ist gut, die Seitenwand des Stopfens mit Sperrflüssigkeit anzufeuchten, um glattes Eindrehen zu bewirken und das Standgefäss nur an seiner Frieshülle anzufassen, um Erwärmung des Glases zu vermeiden.) Nachdem man durch Drehung des Dreiweghahnes um 45° das Entwickelungsgefäss

---

[1]) Die Tabellen werden von Scheibler, Dietrich und Michaelis den Apparaten beigegeben.

mit dem Messcylinder in Verbindung gesetzt hat, lässt man zur Prüfung auf vollständige Dichtigkeit 15 ccm Flüssigkeit abfliessen und bewirkt, sobald der völlige Schluss des Apparates constatirt ist, durch Neigen des Standgefässes den Ausfluss der Säure aus der seitlichen Oeffnung des Kölbchens. In dem Maasse, wie die Entwickelung des Kohlendioxyds fortschreitet, wird Sperrflüssigkeit abgelassen, und zwar soll die Säule im äusseren Gefäss stets um 5 ccm tiefer stehen als in der graduirten Röhre, damit Luftverdünnung im Entwickelungsgefässe und somit ein Absaugen des Gases stattfindet. Nach Aufhören des Gasentwickelns werden durch Auffüllen von Flüssigkeit die Säulen in beiden Cylindern auf gleiches Niveau gestellt und wird der Standpunkt desselben sofort notirt. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes wird das Gewicht von 1 ccm Kohlendioxyd in der von Professor Baur aufgestellten Tabelle gefunden und aus dieser Zahl der Procentgehalt berechnet. Für den Gebrauch des Apparates ist zu beachten, dass nicht mehr als 0,2 g reines Calciumcarbonat resp. 0,3 g Cement-Rohmischung abgewogen werden darf, und nur 1 ccm concentrirte Salzsäure zur Zersetzung zu verwenden ist. Auf diese Weise wird der Absorptionscoefficient auf ein Minimum herabgedrückt. Für sehr voluminöse Kalksorten wie Wiesenkalke, welche bei 0,2 g nicht von 1 ccm Flüssigkeit vollkommen benetzt werden, ist der Apparat nicht gut anwendbar.

Fig. 2.



In neuester Zeit hat Professor Baur den Apparat[1]) wesentlich vereinfacht durch Ausschaltung des Dreiweghahns *d*. Um die Communication von *a* und *b* bei zusammengestelltem Apparat zu unterbrechen und wieder herzustellen, ist das Glasrohr des Säuregefässes zwischen Gummistopfen und Kautschukschlauch perforirt. Ueber die Oeffnung kann ein Gummiring gezogen werden. Auch die calibrirte Röhre *c* ist verlängert, so dass jetzt 0,3 Kalkstein und 0,4 Cement-Rohmischung zur Kohlensäurebestimmung verwendet werden können. Eine dem Apparat beigegebene Tabelle giebt an: Wieviel Milligramm Calciumcarbonat 1 ccm Kohlendioxyd bei bestimmtem Druck und Temperatur entsprechen, resp. wieviel Milligramm Substanz abgewogen werden müssen, wenn die gefundenen Cubikcentimeter Kohlendioxyd dem Procentgehalt der Substanz an Calcium-

[1]) Bezugsquelle: Prof. Dr. R. Baur, Stuttgart.

carbonat entsprechen sollen. Die Handhabung des Apparates ist nunmehr folgende: Die Entwickelungsflasche wird abgezogen, das Kautschukventil am Kugelrohr durch Herabstreifen des Kautschukringes geöffnet, die Temperatur der Sperrflüssigkeit gemessen, und der Apparat bis 0^0 gefüllt. Die abgewogene Substanz wird in die Entwickelungsflasche, die Säure in das Kugelrohr gebracht und der Gummistopfen scharf in das Standgefäss eingedreht.

Schliesst man hierauf das Ventil durch Ueberziehen des Kautschukringes, so stehen alle Theile des Apparates unter sich in Verbindung. Man lässt 10 bis 20 ccm Sperrflüssigkeit ablaufen, zersetzt durch Neigen des Entwickelungsapparates die zu untersuchende Substanz und achtet darauf, dass bei fortschreitender Entwickelung des Kohlendioxyds so viel Sperrflüssigkeit ausläuft, dass die Gassäulen relativ gleichmässig sinken. Nachdem man sich überzeugt hat, dass durch Umschwenken des Entwickelungsapparates keine Gaszunahme im calibrirten Rohr mehr stattfindet, wird nivellirt und abgelesen.

4. Thon (Silicat). Von der bei 110 bis 120^0 getrockneten und fein geriebenen Probe werden 2 g in einer Porcellanschale mit etwa 20 ccm destillirtem Wasser übergossen und darauf so lange mit verdünnter Salzsäure, welcher man $^1/_{10}$ ihres Volumens verdünnte Salpetersäure hinzugefügt hat, versetzt, als Kohlendioxydentwickelung stattfindet. Braust die Masse bei erneutem Zusatz von Säure nicht mehr auf, so wird zum Sieden erhitzt und dieses etwa eine Minute lang unterhalten. Man lässt abkühlen, fügt Ammonhydroxyd hinzu, bis rothes Lackmuspapier eben blau gefärbt wird und kocht wiederum auf. Der flockige Niederschlag setzt sich schnell in der klaren Flüssigkeit ab; er wird auf ein Filter gebracht und mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers keine Chlorreaction mehr zeigt. Das Filter mit dem Niederschlage wird zwischen Fliesspapier gut abgepresst, noch feucht in den Platintiegel gebracht und anfangs bei gelinder Hitze verkohlt. Später wird bis zur Veraschung des Filters scharf geglüht.

5. Kieselsäure, Aluminium-, Eisen- und Manganoxyd. Soll in dem Kalkmaterial die nähere Zusammensetzung der Thonsubstanz ermittelt werden, so muss man dasselbe durch Glühen im Platintiegel über einer Gebläselampe vollständig aufschliessen. Damit bei sehr thonreichen Mergeln die Aufschliessung vollständig sei, ist der fein zerriebenen, abgewogenen Substanz so viel reines Calciumcarbonat als feines Pulver beizumengen, dass der Kalkgehalt das Drei- bis Vierfache des Thongehaltes ausmacht.

α) Kieselsäure. Die geglühte Substanz wird mit Wasser befeuchtet, mit verdünnter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierbei soll sich Alles bis auf flockig abgeschiedene Kieselsäure, welche weiss erscheinen muss, sowie etwaigen Sand und Feuerstein lösen. Man dampft im Wasserbade zur staubigen Trockne ein und erhitzt alsdann im Luftbade etwa eine Stunde lang auf 105 bis 110^0. Nach dem Er-

kalten wird die Masse mit Salzsäure befeuchtet, später mit Wasser übergossen und das Ganze zum Sieden gebracht. Man filtrirt, kocht die zurückbleibende Kieselsäure noch einige Male mit Salzsäure und Wasser aus, bringt sie zuletzt aufs Filter, wäscht vollkommen aus, bringt das noch feuchte Filter in den Platintiegel, glüht und wägt als Kieselsäureanhydrid.

β) *Aluminium- und Eisenoxyd.* Das Filtrat von der Kieselsäure wird zweckmässiger Weise zu einem Liter aufgefüllt, 250 ccm davon werden zur gemeinsamen Bestimmung von Aluminium- und Eisenoxyd benutzt. Die Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt, unter Umrühren mit Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss versetzt und aufgekocht. Der rothbraune oder gelbrothe, aus Aluminium- und Eisenhydroxyd bestehende Niederschlag wird rasch auf ein Filter gebracht und nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser sammt dem Filter im Platintiegel eingeäschert.

γ) *Eisenoxyd.* Etwa 250 ccm des zu einem Liter aufgefüllten Filtrats von der Kieselsäure werden zur Ermittelung des Eisengehaltes verwendet. Man bestimmt das Eisenoxyd durch Titriren mit Zinnchlorür. Der Gehalt an Aluminiumoxyd wird aus der Differenz der nach *β*) und *γ*) gefundenen Procente ermittelt.

δ) *Manganoxyde.* Da sich Mangan in Kalksteinen gewöhnlich nur in Spuren vorfindet, wird seine Bestimmung meist unterlassen; soll dieselbe jedoch ausgeführt werden, so verfährt man in der Weise, dass man aus einem aliquoten Theil des Filtrates von der Kieselsäure Eisen und Aluminium nach der Acetatmethode fällt, das Filtrat hiervon mit Brom oder Chlorwasser längere Zeit erwärmt, und dadurch das Mangan als Superoxyd in braunschwarzen Flocken abscheidet. Die Wägung geschieht entweder in Form von Mn_3O_4 durch directes Glühen des Niederschlages, oder durch Wiederauflösen desselben und nochmaliger Fällung mittelst Schwefelammon in Form von MnS.

6. Kalk. Wurde, wie bei 5) angegeben, Calciumcarbonat zur Aufschliessung des Thones zugesetzt, so muss die Kalkbestimmung in einer besonderen Probe vorgenommen werden, welche nach *α*, *β* und *δ* zu behandeln ist. Anderenfalls wird das Filtrat von *β*) resp. von *δ*) mit Ammoniumoxalat gefällt. Durch Arbeiten mit heissen Lösungen wird das klare Absitzen des Niederschlages sehr beschleunigt. Das abfiltrirte Calciumoxalat wird ausgewaschen, getrocknet, mit dem Filter verkohlt und zuletzt über dem Gebläse geglüht, das erhaltene Calciumoxyd soll eine rein weisse Farbe haben; eine röthliche Färbung deutet auf einen geringen Mangangehalt des untersuchten Minerals. Steht ein Gebläse nicht zur Verfügung, so verwandelt man das Calciumoxalat unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln in Calciumcarbonat oder Sulfat, und wägt als solches [1]).

Bei magnesiafreien Kalkmaterialien ermittelt man den Kalkgehalt auch noch: a) aus der gefundenen Kohlensäuremenge, wie oben be-

---

[1]) Rose-Finkener, 2, 35; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 235.

schrieben; 44 Gewthle. CO_2 entsprechen 100 Gewthln. $CO.O_2Ca$, b) durch Titriren mit Normalsalpetersäure oder mit einer so gestellten Säure, dass 1 ccm derselben 0,01 g $CO.O_2Ca$ entspricht. 1 g der getrockneten, fein geriebenen Substanz wird mit einem Ueberschuss der titrirten Säure, zuletzt unter Kochen zersetzt, dann wird mit Natriumhydroxyd bis zur Bläuung der Lackmustinctur zurücktitrirt. Dieses Verfahren giebt jedoch nur dann gute Resultate, wenn sehr reine, thonfreie Kalke vorliegen.

7. Magnesia. Stark dolomitischen Kalken muss man nach der Zersetzung mit Salzsäure und vor Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds mit Ammonhydroxyd eine hinreichende Menge Ammonchlorid hinzufügen, um die gleichzeitige Abscheidung der Magnesia zu verhüten oder man muss den Eisenniederschlag nochmals in Salzsäure lösen und von Neuem mit Ammonhydroxyd fällen. Zur Bestimmung der Magnesia wird das Filtrat von 6. mit Ammoniak und darauf unter Umrühren mit Natriumphosphat versetzt. Man filtrirt nach 24 Stunden den krystallinischen Niederschlag von Magnesiumammonphosphat ab, wäscht mit 3 procentiger Ammoniakflüssigkeit (Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und $^1/_{20}$ Vol. Alkohol) aus, trocknet, glüht im Porcellantiegel und wägt als $Mg_2P_2O_7$. Hat der geglühte Niederschlag schmutzige Färbung, so befeuchtet man mit Salpetersäure und glüht nochmals. 100 Theile $Mg_2P_2O_7$ entsprechen 36,04 Magnesia [1]).

8. Schwefelverbindungen. α) *Schwefelsäure* (Gyps). Ein Theil des von der Fällung der Kieselsäure herrührenden Filtrats wird zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt. Man erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, fällt mit Baryumchlorid, filtrirt nach vollkommenem Absetzen heiss und wäscht mit heissem Wasser aus. Der getrocknete und nach dem Glühen als $BaSO_4$ gewogene Niederschlag wird auf Gyps umgerechnet und als solcher in Rechnung gestellt. 100 Gewthle. $BaSO_4$ entsprechen 34,33 Gewthln. SO_3 oder 58,36 $CaSO_4$ oder 73,81 $CaSO_4 + 2\,aq$.

β) *Schwefel* (Kies). Soll ein Gehalt an Schwefel bestimmt werden, so behandelt man eine neue Portion der zu prüfenden, getrockneten Substanz mit rauchender Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat im Glaskolben. Die Lösung wird, wie unter 5, α) beschrieben, zur Trockne gebracht, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat, wie oben angegeben, mit Baryumchlorid behandelt. Aus der Differenz des nach 8. α) und β) gefundenen Baryumsulfats wird der Schwefelgehalt berechnet. 100 $BaSO_4$ = 13,73 S.

9. Phosphorsäure. Die Bestimmung derselben erfolgt in der mit verdünnter Salpetersäure gelösten Substanz nach Abscheidung der Kieselsäure mittelst Molybdänflüssigkeit [2]), oder man schlägt mit Ammonhydroxyd die gesammte Phosphorsäure als basisches Aluminium- und Ferriphosphat nieder, löst den Niederschlag in verdünnter heisser Salz-

---

[1]) Rose-Finkener, 2, 42; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 239.
[2]) Rose-Finkener, 2, 518; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 404.

säure, fügt Ammontartrat im Ueberschuss hinzu, wobei die Lösung klar bleiben muss, und fällt mit Magnesialösung Magnesium-Ammonphosphat. Dieses wird wie unter 7. angegeben behandelt. 100 Magnesiumpyrophosphat entsprechen 63,96 Phosphorsäure.

10. Alkalien. Ihre Bestimmung erfolgt zweckmässig in einer besonderen Probe, in welcher Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk auf die zuvor beschriebene Weise, Magnesia aber mit Schaffgotscher Lösung abzuscheiden sind [1]).

11. Sand. Soll der neben Thonsubstanz im Kalkmaterial vorkommende Gehalt an Sand, Feuerstein etc. ermittelt werden, so empfiehlt es sich, eine grössere Menge, etwa 50 g Substanz, mit roher Salzsäure zu zersetzen, zuletzt eine halbe Stunde lang zu kochen und den Rückstand einer Schlämmoperation zu unterwerfen. Hat es nur Interesse, die Menge des Sandes kennen zu lernen, welcher eine gewisse Korngrösse überschreitet, so schlämmt man auf einem passenden Siebe ab, sammelt die auf demselben zurückbleibende Menge, trocknet und wägt dieselbe. Will man den Sand aber näher als Staubsand, feinen Sand und groben Sand bestimmen, so erfolgt die Schlämmoperation mittelst des Schöne'schen Schlämmapparates, bezüglich dessen Handhabung wir auf das Capitel „Thon“ (S. 40 ff.) verweisen müssen.

Betrieb und Erzeugniss. Kalk für Luftmörtel. Uebersicht. Für die Erzeugung des reinen oder Weisskalkes kommt es darauf an denselben vollkommen gar zu brennen und ihn dabei durch Asche, Schwefel etc. so wenig als möglich zu verunreinigen. Der gar gebrannte Kalk ist im Feuer weich, derart, dass er sich mit einer eisernen Schürstange leicht durchstechen lässt. Nicht vollkommen durchgebrannte Stücke verrathen sich durch grösseres Gewicht und dadurch, dass sie beim Abkühlen alsbald zerspringen.

Eine Prüfung des Kalkes findet meist nur in der Richtung der Löschfähigkeit und Ausgiebigkeit, des „Gedeihens“ statt. Guter Weisskalk soll beim Uebergiessen mit der drei- bis vierfachen Menge seines Gewichts Wasser sich energisch erwärmen und zu einem zarten Brei aufquellen; je grösser dabei die Volumzunahme ist, d. h. eine je grössere Menge steifen Kalkbreies der Kalk beim Löschen ergiebt, desto mehr wird derselbe geschätzt.

Ausgiebigkeit. Die Prüfung auf diese kann am besten mit dem von W. Michaelis [2]) construirten Mörtelvolumenometer [3]) ausgeführt werden (Fig. 3). Mittelst Ligroin ermittelt man in diesem Apparate zunächst das Volumen von 50 oder 100 g des gebrannten Kalkes; alsdann löscht man 50 g Kalk mit 200 bis 300 ccm Wasser in der mit einem Uhrglase bedeckten Dose, bringt diese auf ein Wasserbad und erhitzt

---

[1]) Rose-Finkener, 2, 41; Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 551.
[2]) Bezugsquelle: Dr. W. Michaelis, Berlin.
[3]) Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung, 10, 101.

so lange, bis der von Zeit zu Zeit durch Aufsetzen der Dose zusammengerüttelte Brei Schwindungsrisse zeigt. Man lässt abkühlen, setzt den Apparat zusammen und füllt mittelst der demselben beigegebenen Vollpipetten von 100 ccm und 50 ccm bis in die Messhöhe mit Wasser auf. Durch einfache Ablesung wird dann unter Berücksichtigung der Capacität der Dose das Volumen des gebildeten Kalkbreies erhalten.

Fig. 3.



Stehen. Für den Handel wichtig ist die Untersuchung des gebrannten Kalkes auf seine Fähigkeit, sich an der Luft zu halten, zu „stehen". Im Allgemeinen wird er um so länger in ganzen Stücken zusammenhalten, resp. nicht zu Mehl zerfallen, je reiner, dichter und je besser gebrannt er ist.

Ermittelung des Kalkgehaltes im Mörtel. H. Frühling[1]) giebt eine leicht ausführbare Methode an, den Kalkgehalt im fertigen Mörtelbrei zu bestimmen. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Aetzkalkes, sich mit Ammoniumchlorid umzusetzen resp. zu lösen. (Der Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dass der flüssige Mörtelbrei 50 Theile Wasser enthält.) Ein Hohlwürfel aus Blech, welcher genau 100 ccm fasst, wird mit dem zu untersuchenden Kalkbrei angefüllt, das Ueberschüssige abgestrichen und der Inhalt in eine Flasche mit weitem Halse entleert. Es werden 150 ccm Salmiaklösung hinzugegeben, ein Theil derselben wird zum Nachspülen des Würfels verwendet. Die Flasche wird mit einem eingeriebenen Stopfen verschlossen, gut umgeschüttelt und 15 Minuten lang stehengelassen. Alsdann werden 100 ccm der über dem Sande stehenden Flüssigkeit in einer Porcellanschale mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser verdünnt, mit circa 20 Tropfen Rosolsäure versetzt und mit Salzsäure (1 ccm = 0,05 g CaO) titrirt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Salzsäure entspricht den Kilogrammen Kalk, welche in einem Cubikmeter des geprüften Mörtels enthalten sind. Um steifen

[1]) Thonindustrie-Zeitung, 1884, Nr. 40.

Kalkbrei auf seinen Gehalt an Kalkhydrat zu untersuchen, zieht man vor, die Trockensubstanz durch eine Glühprobe zu bestimmen. Die Bezeichnung „steif" erhält ein Kalkbrei erst dann, wenn derselbe mindestens 35 Proc. Glührückstand aufweist.

Kalk für Wassermörtel. Während für Luftmörtel möglichst reine Calciumcarbonate bevorzugt werden, sind für Wassermörtel diejenigen Kalksteinsorten von Wichtigkeit, welche einen höheren Gehalt an Thon und Magnesiumcarbonat besitzen. Kalksteine mit 10 bis 15 Proc. Thongehalt bezeichnet man als gewöhnlich hydraulische, mit 15 bis 20 Proc. als starke hydraulische Kalke. Beim Brennen des hydraulischen Kalkes ist auf den Grad der Temperatur wohl zu achten, damit durch übermässige Hitze der Stein nicht verschlacke. Für stark dolomitischen Kalkstein soll die Brenntemperatur 400° nicht übersteigen. Bei dieser Temperatur entweicht das Kohlendioxyd des Magnesiumcarbonats, während das Calciumcarbonat noch nicht zersetzt wird. Wird die Temperatur bis zur Erzeugung von Aetzkalk gesteigert, so brennt sich das Magnesiumoxyd todt und die Waare verliert an Hydraulicität. Hydraulische Kalke löschen sich nur schwierig. Durch Tränken mit Wasser und Haufenlagerung zerfallen sie zu einem mageren, oft sandig anzufühlenden Pulver — dem Staubhydrat. Kalksteine mit mehr als 18 Proc. Thongehalt oder mit mehr als 13 Proc. Magnesiumcarbonat löschen sich, selbst wenn sie vorsichtig gebrannt sind, nicht mehr fein genug und müssen wie Cemente gemahlen werden. Bei den im Handel vorkommenden Staubhydrat ist besonders darauf zu achten, dass keine gröberen Stücke, welche durch Zerfallen nach der Verarbeitung Unzuträglichkeiten hervorrufen können, vorhanden sind. Auf einem Siebe von 100 Maschen in 1 qcm sollte kein Rückstand, auf einem Siebe von 900 Maschen in 1 qcm dürfen höchstens 10 Proc. gröbere Theile zurückbleiben.

2) Cement.

I. Roman-Cement. (*Römische Cemente.*) Kalksteine und Dolomite, welche zwischen 25 und 35 Proc. Thongehalt besitzen, werden zur Erzeugung von Roman-Cement verwendet. Da diese Kalke sich ausserordentlich leicht — d. h. bei niedriger Temperatur — gar brennen, kommt es auf die Innehaltung der geeigneten Brenntemperatur wesentlich an. Die gebrannte Masse soll mit dem Fingernagel ritzbar sein. Der gemahlene Roman-Cement hat je nach dem niederen oder höheren Eisengehalt des Rohmaterials und der niederen oder höheren Brenntemperatur eine braungelbe, rothbraune bis schwarzbraune Farbe. Frische Waare ist gewöhnlich sehr rasch anziehend, durch Lagerung wird dieselbe langsam bindend, und zwar vollzieht sich diese Veränderung in kürzerer Zeit als bei dem schärfer gebrannten, rasch bindenden

Portland-Cement. Selten sind die Vorkommnisse des Roman-Cementsteines so günstig, dass stets ein gleichmässiges Product hergestellt werden kann, gewöhnlich findet sich das Material in vielfach geschichteten, in ihrem Thongehalt von einander abweichenden Lagerungen. Sind Schichten vorhanden, welche weniger als 22 Procent Thongehalt besitzen, so sind diese auszuhalten, da die Volumbeständigkeit des Cementes durch sie gefährdet werden könnte. Die Ermittelung dieser Eigenschaft geschieht nach den unter „Portland-Cement", S. 19 angeführten Methoden. Ein Fehler der im Handel sich findenden Roman-Cemente ist häufig die wenig sorgfältige Mahlung. Dieselbe kann für den Bestand der Mörtelarbeiten durch nachträgliches Quellen der gröberen Theile verhängnissvoll werden. Vorschriften über die Festigkeit der Roman-Cementmörtel nach Art der für Portland-Cement aufgestellten „Normen" (siehe Portland-Cement, S. 25) sind bislang noch nicht vereinbart. Da aber der Handelswerth für Roman-Cement etwa $^1/_3$ geringer ist als der für Portland-Cement, wird man auch nur $^2/_3$ der für Portland-Cement normirten Festigkeitswerthe beanspruchen können. Dies würde bei Zugrundelegung der alten Normen etwa 7 kg, bei Anwendung der neuen verschärften Normen etwa 10 kg Zugfestigkeit für Mörtel aus 1 Gewichtstheil Roman-Cement und 3 Gewichtstheilen Normalsand nach 28 tägiger Erhärtung in Wasser betragen. Die chemische Analyse des Roman-Cementes wird genau nach der für Portland-Cement angegebenen Methode ausgeführt.

II. Portland-Cement. Rohstoff. Da man zwischen natürlichem und künstlichem Portland-Cement unterscheidet, sind auch die für die Erzeugung brauchbaren Rohmaterialien nach dieser Richtung hin zu classificiren. Kalksteine, welche durch einfaches Brennen bis zur Sinterung Portland-Cement liefern, sind sehr selten. Der Silicatgehalt derselben muss wenig über oder unter 25 Procent liegen. Der gebrannte Stein muss ein grüngraues Mehl liefern von der Farbe des englischen Portland-Kalksteins. Die überwiegende Anzahl der im Handel befindlichen Portland-Cemente ist künstliches Fabrikat, erzeugt aus einer Mischung von Kalkstein und Thon oder silicatarmen und silicatreichen Mergeln. Der Gesammtsilicatgehalt dieser Mischung schwankt bei den einzelnen Materialien zwischen 20 und 24 Procent und wird für jedes besondere Rohmaterial durch Probebrände festgestellt. Fast jede Gattung von Calciumcarbonat kann für Portland-Cement verwendet werden. Man erzeugt denselben aus Marmor, Kalkstein, Kreide, Mergel, Sinterkalk, Wiesenkalk. Schärfer in der Auswahl muss man bei dem silicatreichen Bestandtheil der Mischung sein. Am beliebtesten sind weiche, sandfreie Thonmergel und fetter Diluvial- wie Alluvialthon. Stark dolomitische Kalksteine sind für die Erzeugung von Portland-Cement wenig empfehlenswerth, weil die in der Weissgluht todtgebrannte Magnesia sich im Laufe der Zeit hydratisirt und eine Quellung des Bauwerkes bewirken kann. Solches Material wird nur dann verwendet, wenn magnesia-

freies überhaupt nicht vorhanden ist. Da die Rohmaterialien höchst selten constant in ihrer Zusammensetzung bleiben, die Mischung aber, je nach den vorliegenden Materialien in bestimmten, ziemlich engen Grenzen gehalten werden muss, so ist eine fortlaufende Controle erforderlich. Man wendet für dieselbe entweder die Methode an, welche unter „Kalk" zur Ermittelung des Gesammtsilicats angegeben ist, oder diejenigen, welche zur Bestimmung der Kohlensäure resp. des Calciumcarbonats dienen. Bei Anwendung dolomitischer Kalke muss sowohl der Silicat- als auch der Kalkgehalt bestimmt werden, da nur aus dem Verhältniss dieser beiden Verbindungen ein Schluss auf richtige Zusammensetzung gezogen werden kann, die Magnesia aber als inerter Bestandtheil angesehen werden muss.

Betrieb und Erzeugniss. Das Brennen der in Ziegelform gebrachten, getrockneten Cementmischung geschieht in den meisten Fabriken in Schachtöfen bei unterbrochenem Betrieb. Einen continuirlichen Brand gestattet der in geringerer Zahl vertretene Ring-, und der in neuerer Zeit in Aufnahme kommende Dietzsch'sche Etageofen. Die neuesten Ofenconstructionen von Ransome und Sonnet bezwecken direct die pulverförmige Rohmischung des Cementes zu brennen. Je nach der Stärke des Brandes geht die Farbe des Cementsteines durch Gelb, Grau, Dunkelgrün bis ins Schwarze; bei zu starkem Brande geht die Farbe ins Graue zurück. Dieser „verbrannte" Cement zerfällt beim Erkalten von selbst zu einem graublauen Mull. Der gesinterte Cementklinker giebt nach dem Mahlen ein grünlichgraues Mehl; ein Stich ins Gelbliche weist auf Gehalt an Leichtbrand, ein Stich ins Blaue auf einen solchen an übergaren Mull hin. Das Cementmehl soll mit Wasser versetzt dieses gleichmässig aufsaugen und sich zu schlankem Mörtelbrei anrühren lassen. Schwimmt beim Anrühren auf dem Wasser ein grauer, pulveriger Staub, so deutet dies auf Verunreinigung durch Fegestaub oder Schmieröl; schwimmt ein schwarzes Pulver auf dem Wasser, so liegt Beimengung von Koks, bei grösserer Menge aber absichtlicher Zusatz von schwarzer Farbe (Frankfurter Schwarz) vor. Die Festigkeit des Cementes wird jedoch hierdurch nur in geringem Grade beeinträchtigt. Man unterscheidet im Grossen und Ganzen rasch bindenden und langsam bindenden Cement. „Raschbinder" wird durch leichtes Brennen der Cementrohmischung erhalten; schon die etwas gelbliche Farbe deutet auf diesen Umstand hin. Dieser Cement braucht 35 bis 40 Proc. Wasser, um ausgiessbaren Mörtel zu geben, und bindet in kurzer Zeit, 5 bis 10 Minuten, ab — sämmtliches Anmachewasser aufsaugend. Dieser Cement wird vorzüglich für ornamentale Sachen, zum Giessen in Leimformen gebraucht. Zwischen rasch und langsam bindendem Cement liegt der „Mittelbinder" mit $^1/_4$ bis 1 Stunde Abbindezeit. Derselbe findet am meisten Verwendung zum Uebersetzen und Putzen von Hochbauten. Die Abbindezeit des langsamen Portland-Cementes liegt zwischen 1 und 12 Stunden; der Wasserverbrauch zum Herstellen eines schlanken Mörtels beträgt

30 bis 33 Procent. Von diesem Mörtelwasser wird während des Bindeprocesses ein Theil ausgestossen unter gleichzeitiger dichterer Zusammenlagerung der Cementtheilchen. Während Raschbinder gleichmässig durch die ganze Masse beim Abbinden erstarrt, beginnt dieser Process beim langsam bindenden Cement an der Oberfläche des Mörtels, allmälig nach dem Inneren fortschreitend. In Folge der dichteren Lagerung seiner Theilchen erlangt der langsam bindende Portland-Cement die relativ höhere Festigkeit, und wird deshalb für alle Bauzwecke, bei denen die Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Schub in Betracht kommt, verwendet. (Bei alt gelagerten Cementsorten, zumal solchen aus Wiesenkalk, bilden sich während des langsamen Abbindeprocesses „Schwindrisse"; diese mehr unschönen als schädlichen Zerklüftungen müssen von den später zu beschreibenden gefährlichen „Treibrissen" wohl unterschieden werden. Durch Feuchthalten der Cementkörper sind die Schwindrisse stets zu vermeiden.)

Chemische Analyse. Die Analyse des Portland-Cementes wird hauptsächlich ausgeführt, um zu ermitteln, ob die Zusammensetzung der fraglichen Waare innerhalb der Grenzen liegt, welche die Erfahrung für gute, bewährte Cemente gezogen hat. Der Gang derselben gleicht demjenigen, welcher bereits bei der Untersuchung des Kalks angegeben wurde und soll hier nur kurz angedeutet werden.

1 bis 2 g Cement werden mit Wasser übergossen, lebhaft umgerührt und mit Salzsäure versetzt. Man löst unter Erwärmen und bestimmt Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich (vorkommendenfalls Manganoxydul), dann Kalk und Magnesia, wie bei Kalk (S. 9) beschrieben [1]). Für die Eisenoxydbestimmung wird eine neue Menge Cement mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt; nach 24stündigem Stehenlassen wird mit Zink reducirt und die Flüssigkeit mit Chamäleon titrirt.

Die Bestimmung der Alkalien erfolgt nach S. 12. Zur Ermittelung des Glühverlustes werden 2 g über dem Dreibrenner 10 Minuten lang geglüht. Behufs Vergleichung der gefundenen procentigen Zusammensetzung

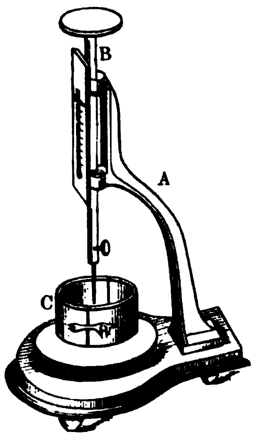
[1]) Die Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt nach 8. (S. 11) unter Verwendung einer frischen Portion Cement von etwa 1 bis 2 g. Der Gehalt des Cementes an Schwefelsäure setzt sich zusammen aus einem Procentsatz, welcher vom Rohmaterial herstammt, einer geringen Menge, welche beim Brand aus den schwefelführenden Kohlen und Koks aufgenommen wird, und derjenigen Schwefelsäure, welche durch absichtlichen Zusatz von Gyps dem Cement nach dem Brande zugeführt wird. Gyps hat die Eigenthümlichkeit, selbst in geringer Menge das Abbinden des Cementes zu verlangsamen. Da für gewöhnlich langsambindende Handelswaare verlangt wird, der frische Cement der meisten Fabriken aber raschbindend ist, so wird durch Hinzufügen von 1 bis 2 Proc. Gyps die Abbindezeit des Cementes dem Wunsch der Consumenten angepasst. Der Gesammtgehalt des Cementes an Schwefelsäure sollte nicht mehr als 2,0 bis höchstens 2,5 Proc. betragen. Tritt bei der Zersetzung des Cementes durch Salzsäure der Geruch von Schwefelwasserstoff auf, so wird der geringe Gehalt an Schwefel noch bestimmt.

mit derjenigen mustergültiger Cemente müssen die Bestandtheile auf den wasser- und kohlensäurefreien Zustand des Cementes berechnet werden.

Physikalische Prüfungen. Uebersicht. Die wichtigsten Untersuchungen beziehen sich auf Ermittelung der Abbindezeit, Volumbeständigkeit, Zug- und Druckfestigkeit, Mahlung und des specifischen Gewichtes. Seltener ausgeführte Bestimmungen sind die des Litergewichts, der Temperaturerhöhung beim Abbinden, der Mörtelausgiebigkeit, der Bruch- und Adhäsionsfestigkeit, des Widerstandes gegen Abnutzung und der Wasserdurchlässigkeit.

1. Abbinden. Um die Bindezeit eines Cementes zu ermitteln, ist in der Praxis folgende Methode gebräuchlich. 300 g Cement werden bei langsam bindender Waare in 100 ccm Wasser, bei rasch bindender in 350 bis 400 ccm Wasser geschüttet und mit einem Spatel durchgerührt, bis ein gleichmässiger Mörtelbrei entstanden ist. Derselbe wird auf die Mitte einer Glasplatte gefüllt, und durch Aufstossen der Platte zum Auseinanderfliessen gebracht, so dass sich ein etwa 1,5 cm starker, nach den Rändern zu dünn auslaufender Kuchen bildet. Sobald sich aus dem Cement beim Auftupfen kein Wasser mehr ausdrücken lässt, resp. sobald derselbe dem Fingernagel merklichen Widerstand leistet, gilt der Cement in der Praxis für abgebunden. Für genaue Bestimmung der Bindezeit ist der Tetmajer'sche Nadelapparat im Gebrauch [1]).

Fig. 4.



In dem Arm *A* (Fig. 4) hängt die Fallvorrichtung *B*, die am unteren Ende mit einer schwachen Stahlstange von 1 qmm Querschnitt versehen ist. Das Gewicht von *B* beträgt 300 g. Die auf einer starken Glasplatte ruhende Büchse *C* dient zur Aufnahme des Cementbreies. Ausser Function wird *B* durch einen Querstift an dem Arme *A* einige Centimeter hoch über *C* festgehalten.

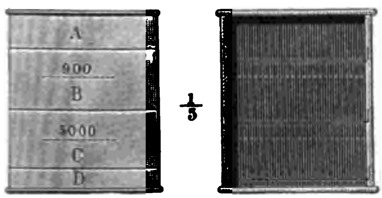
Für den Gebrauch des Apparates werden 400 g Cement mit nur so viel Wasser angerührt, dass der in die Büchse gefüllte Brei beim Anschlagen an die Gefässwand eben noch ausfliesst. (Um sicher zu sein, dass der Wasserzusatz ein richtiger ist, wird die Consistenz des Mörtels geprüft. An Stelle der dünnen Stahlstange schraubt man einen metallischen Cylinder von 1 cm Schaftstärke ein. Die Consistenz des Mörtels wird als normal angenommen, wenn dieser Cylinder etwa 5 mm über dem Boden im Cementbrei stecken bleibt.) Nach kräftigem Einrütteln behufs Entfernung der Luftblasen streicht man den überstehenden Cement ab. Um das Vorschreiten des Bindeprocesses festzustellen, wird nach Beseitigung des haltenden

[1]) Bezugsquelle: Th. Usteri-Reinacher, Zürich.

Querstiftes die Stahlstange im Apparat *B* bis auf die Oberfläche des Cementkörpers geleitet und dann fallen gelassen. Als Beginn des Abbindens gilt die Zeit, zu welcher die Nadel den Cement nicht mehr völlig durchschlägt; der Bindeprocess wird für beendet gehalten, wenn die Nadel von der Oberfläche des Prüfungskörpers getragen wird. Da sich bei langsam bindenden Cementen auf der Oberfläche stets eine dünne, schlecht erhärtende Schlickschicht ansammelt, so sind Eindrücke in diese Schicht nicht zu verwechseln mit dem Eindringen der Nadel in den Cementkörper selbst.

2. Mahlung. Dieselbe wird in der von Michaelis construirten Siebbüchse bestimmt (Fig. 5) [1]). Die Siebbüchse besteht aus vier genau in einander passenden Theilen: einem Deckel *A*, einem Ring *B*, welcher mit einem Sieb von 900 Maschen im Quadratcentimeter belegt ist, einem Ring *C*, der ein Sieb von 5000 Maschen im Quadratcentimeter trägt und einem Bodenstück *D*. 100 g Cement werden auf das 900-Maschensieb gebracht, die Büchsenstücke sorgfältig in der eben angegebenen Reihenfolge in einander geschoben, worauf man den Apparat 10 Minuten lang kräftig schüttelt. Es befindet sich alsdann auf den resp. Sieben das gesichtete grobe und feine Korn, im Bodenstück das Cementmehl. Sobald eine Waare weniger als 60 Procent Mehl enthält, muss sie als grob gemahlen erachtet werden. Als genügend gute Handelswaare gilt ein Cement, der etwa 5 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb, 25 Procent auf dem 5000-Maschensieb lässt und demnach 70 Proc. feinstes Mehl enthält.

Fig. 5.



3. Volumbeständigkeit. Von den vielen Methoden, den Cement auf Volumbeständigkeit oder, der üblichen Bezeichnung nach, auf „Treiben" zu untersuchen, eignen sich nur zwei für den Gebrauch des Consumenten. Als zu empfindlich müssen die Michaelis'sche Kochprobe, die Erdmenger'sche Hochdruckprobe und die Kugelprobe des Referenten gelten; ganz zu verwerfen ist, wegen ihrer Ungenauigkeit, die sogenannte Glasprobe, nach welcher Cementbrei in dickwandige Gläser gegossen wird, und bei eventuell eintretendem Springen der Gläser Schlüsse auf das Dehnungsvermögen des Cementes gezogen werden. Es genügt, den Cement für volumbeständig zu erklären, wenn er die zu beschreibende Darrprobe aushält.

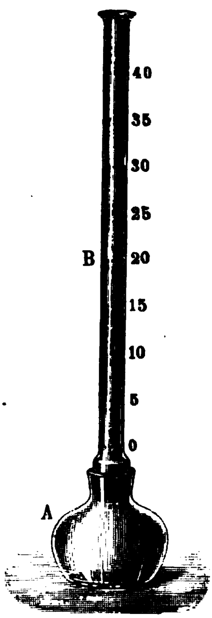
Ein, wie S. 18 angegeben, hergestellter Cementkuchen wird nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach vollständig erfolgtem Abbinden von der Glasplatte gelöst, auf eine dünne Eisenplatte gelegt und hier mittelst einer anfangs schwachen, später kräftigeren Flamme so lange

[1]) Bezugsquelle: W. Michaelis, Berlin; Hugo Schickert Nachfolger, Dresden.

erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr aufsteigen. Wenn ein Cementkuchen diesen Darrprocess ausgehalten hat, ohne Kantenrisse bekommen zu haben, so ist die geprüfte Waare als volumbeständig zu bezeichnen.

Neben dieser Darrkuchenprobe kann man auch die einfachere, nur in längerer Frist zum Ziele führende Glasplattenprobe ausführen. Hier wird der noch auf der Glasplatte haftende Kuchen sammt der Unterlage nach 24 stündigem Liegen an der Luft in Wasser gesenkt. Innerhalb einer bis auf 28 Tage auszudehnenden Beobachtungszeit dürfen sich am Kuchen weder Kantenrisse noch eine Verkrümmung desselben einstellen. Risse, welche in der Mitte der Kuchen auftreten, ehe derselbe ins Wasser gelegt wurde, nennt man Schwindrisse und haben keine Beziehung zum „Treiben" des Cementes. Dieselben können vermieden werden, wenn man die Proben mit feuchtem Fliesspapier bedeckt, also vor raschem Abtrocknen bewahrt. Ein Ablösen der Kuchen von der Glasplatte nach längerem Liegen im Wasser kann das Anzeichen eines gelinden Treibens sein, gewöhnlich aber ist diese Erscheinung auf starke Ausscheidung von Kalkhydrat aus dem Cement und somit auf einen ungefährlichen Process zurückzuführen.

Fig. 6.



4. Specifisches Gewicht. Dasselbe kann in dem Michaelis'schen Mörtelvolumeter (s. Fig. 3, S. 13), oder in dem ganz aus Glas construirten Schumann'schen Volumenometer[1]) ermittelt werden. Letzterer Apparat besteht aus einem etwa 200 ccm fassenden Gefäss *A* und einer in den Hals desselben eingeschliffenen offenen calibrirten Röhre *B*. Zum Gebrauch wird *A* bis an den Hals mit Terpentinöl gefüllt, die Röhre *B* fest eingesetzt und mittelst langer Pipette Terpentinöl bis zum Nullpunkt nachgefüllt. Luftblasen müssen aus *A* entfernt werden. Auf *B* wird alsdann ein Trichter mit möglichst weitem Rohr gesetzt und der genau abgewogene Cement, gewöhnlich 100 g, nach und nach eingeschüttet. Es ist hierbei darauf zu achten, dass der Cement sich nicht im Rohr festsetze; eventuell wird sofort durch Anklopfen mittelst eines Korkes der Cement zum Sinken gebracht. Nach dem Einfüllen des Cementes wird die Röhre durch den Kork verschlossen; durch Drehen des Apparates, wobei man denselben stets nur mittelst des Korkes anfassen darf, werden alle Luftblasen entfernt, alsdann wartet man das Klären der Flüssigkeit im Messrohr ab. Sobald ein genaues Ablesen möglich ist, wird der Stand des Terpentinöls notirt. Das

[1]) Bezugsquelle: Dr. A. Geissler Nachfolger, Bonn.

Gewicht der angewendeten Menge Cement, dividirt durch die gefundene Anzahl Cubikcentimeter (= dem Volumen des eingeschütteten Cementes), ergiebt das specifische Gewicht. (Das specifische Gewicht des frischen Portland-Cementes liegt gewöhnlich über 3,1; hat die Waare lange Zeit gelagert und Kohlensäure und Wasser aus der Luft angezogen, so geht das specifische Gewicht bis auf 3,0 herunter. In solchen Fällen muss zur Ermittelung der thatsächlichen Verhältnisse der Cement leicht ausgeglüht werden. Cemente, welche ein geringeres specifisches Gewicht als 3,1 besitzen, dabei aber nur geringen Glühverlust aufweisen, können durch grössere Mengen specifisch leichterer Stoffe, gewöhnlich Schlacken, vermischt sein.)

Für genaue Arbeiten ist erforderlich, dass die Temperatur vom Beginn der Operation, bis zum Ablesen der Flüssigkeitssäule dieselbe bleibe. Alle zum Versuch erforderlichen Utensilien müssen daher längere Zeit gemeinschaftlich in demselben Raume gestanden haben. In heissen Tagen wird der Apparat vor dem jedesmaligen Ablesen in Wasser von bestimmter Temperatur gestellt. (Wendet man zum Versuch 100 g Cement an, so wird durch eine Temperaturerhöhung von 1° C. das specifische Gewicht um 0,008 geringer gefunden.)

5. Absolute Festigkeit. *Uebersicht.* Die absolute oder Zugfestigkeit des Cementes wird durch Zerreissen von Probekörpern ermittelt, welche entweder aus reinem Cement (Purproben) oder aus einer Mischung von 1 Cement und 3 Sand (Sandproben) bestehen. Die Probestücke werden in Messingformen angefertigt, welche aus zwei durch Leitstifte mit einander verbundenen, durch eine eiserne Klammer an einander gedrückten Seitenwangen bestehen. Als Prüfungsapparat ist der Schickert'sche, nach Angaben von Frühling, Michaelis und Co. gefertigte Zugfestigkeits-Hebelapparat im Gebrauch [1]).

Herstellung der Probekörper. (Purproben.) *α*) Auf undurchlässiger Unterlage. Fünf der beschriebenen Formen werden schwach eingeölt und auf eine starke, mit feuchtem Fliesspapier bedeckte Glasplatte gesetzt. Alsdann werden 1000 g Cement mit der durch den Consistenzmesser ermittelten nothwendigen Menge — 200 bis 275 ccm — Wasser angemacht (das verbrauchte Quantum Wasser ist bei Nennung der Festigkeitszahlen anzugeben). Der Mörtel wird in die Formen gehäuft eingefüllt und mit einem 250 g schweren Spatel eingeschlagen, wodurch derselbe völlig elastisch-wasserabstossend werden muss. Nach beendeter Operation wird die überschüssige Masse von den Formen abgestrichen und die Oberfläche der Cementkörper geglättet. Bei rasch bindendem Cement legt man die Probekörper frei durch Abziehen der eisernen Klammer und seitliches Entfernen der messingenen Wangen; bei langsam bindendem Cement verfährt man in der Weise, dass man die

---

1) Bezugsquelle: W. Michaelis, Berlin; Hugo Schickert Nachfolger, Dresden. Laboratorium für Thonindustrie, Dr. Aron, Berlin.

Form mit Daumen und Zeigefinger beider Hände fassend nach aufwärts zieht und durch schwaches Aufstossen des Ganzen den Cement aus der Umhüllung herausrüttelt. Es gehört einige Uebung dazu, auf diese Weise gute, gleichmässige Probekörper herzustellen.

β) Auf durchlässiger Unterlage. Statt der Glasplatte wird eine trockene Gypsplatte mit feuchtem Fliesspapier belegt, auf dieses stellt man fünf Messingformen. 1000 g Cement werden mit 300 bis 330 ccm Wasser zu dünnem Brei angerührt, der Brei wird in die Formen gegossen und eingerüttelt. Sobald der Mörtel zusammengesunken ist, wird nachgefüllt und das Einrütteln und Nachfüllen so lange wiederholt, bis die Formen überschüssig angefüllt sind. Alsdann wird die Oberfläche der Proben rasch geebnet, und werden die letzteren, wie bei *α*) angegeben, von den Formen befreit. Da man auf durchlässiger Unterlage dichtere Mörtelkörper als auf undurchlässiger gewinnt, so sind auch die Festigkeitsresultate bedeutend höhere.

(Sandmörtelproben.) Die betreffenden Probekörper werden auf undurchlässiger Unterlage, wie bei *α*), bereitet. 250 g Cement mischt man innig mit 750 g reinem Quarzsand (Normalsand[1]), feuchtet mit 100 ccm Wasser an und arbeitet mit diesem bei langsam bindender Waare 5 Minuten lang, bei rasch bindender $^1/_2$ bis 1 Minute kräftig durch. Die fünf Zugformen werden hierauf stark gehäuft, mit dem feuchten Mörtel angefüllt, dieser wird mit dem Spatel, wie bei *α*), eingeschlagen, bis die Füllung elastisch ist und Wasserabsonderung an der Oberfläche eintritt. Für jede Probe ist etwa eine Minute Einschlagszeit mit 150 Schlägen erforderlich[2]). Nach erfolgtem Abbinden des Cementes werden die Formen vorsichtig entfernt, und die Cementkörper bei hinreichend erlangter Festigkeit, vom Papier befreit, in einen mit Zink ausgeschlagenen Kasten gestellt. In diesem Kasten bleiben die Proben, zugedeckt und vor dem Austrocknen geschützt, 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit werden sie unter Wasser gebracht und bis unmittelbar vor ihrer Prüfung darin gehalten. Die Ermittelung der Zugfestigkeit findet am 7. und 28. Tage nach Bereitung der Probekörper statt.

Handhabung des Zugfestigkeits-Hebelapparates. Die aus dem Wasser genommenen Stücke werden leicht abgetrocknet und ohne sie an der Luft stehen zu lassen in die Klauen *A A* eingespannt. Der Belastungseimer *B* wird an dem Bügel *C* befestigt, so dass der Schrotlauf *D* in den Eimer einmündet. Durch die Stellschraube *E* wird dem

---

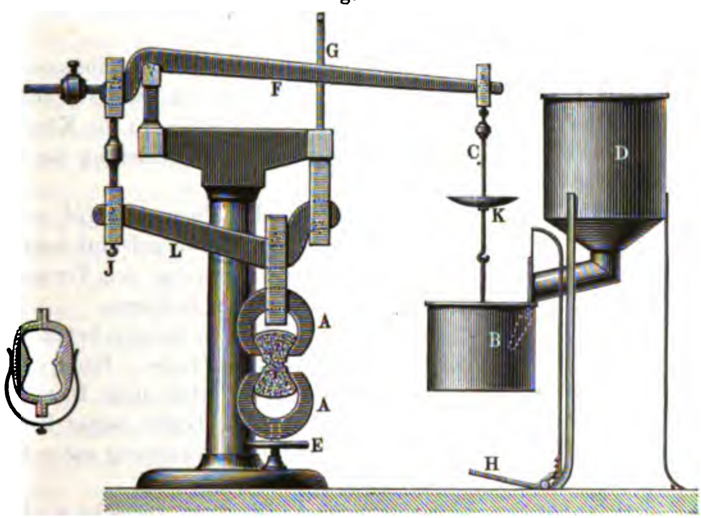
[1]) Der Normalsand soll ein reiner Quarzsand sein, welcher durch ein Sieb von 60 Maschen im Quadratcentimeter fällt und auf einem solchen von 120 Maschen im Quadratcentimeter zurückgehalten wird.

[2]) In neuester Zeit hat Dr. Böhme, Berlin, einen Schlaghammer-Apparat construirt, welcher die Anfertigung der Probekörper der individuellen Beeinflussung durch den Arbeiter entziehen soll. Bezugsquelle auch für Normalsand: Thonindustrie-Zeitung, Berlin.

Hebelarm *F* eine solche Lage gegeben, dass die obere Kante desselben mit der bei *G* befindlichen Marke gleichsteht. Hierauf wird der Schrotlauf durch den Hebel *H* geöffnet; der Zulauf des Schrotes ist so bemessen, dass per Secunde der Eimer um etwa 100 g beschwert wird. Sobald der Probekörper zerreisst, fällt der Eimer auf den Hebel *H*, und der weitere Zulauf des Schrotes wird abgeschnitten. Um die Last, welche der Probekörper getragen hat, zu bestimmen, wird der Eimer an den Haken *J* gehängt und die Schale *K* mit Gewichten belastet, bis *F* wiederum mit *G* correspondirt.

Die Hebelarme des unteren Hebels *L* verhalten sich wie 1 : 5, die des Hebels *F* wie 1 : 10. Da *L* in der Verticale von *J* auf *F* übertragen

Fig. 7.



ist, lastet der Eimer *B* mit fünfzigfachem Gewicht auf dem Probestück, resp. mit zehnfachem Gewicht auf 1 qcm seiner Bruchfläche, die 5 qcm beträgt, und da *F* als Decimalwage zu betrachten ist, wird der Eimer an *J* durch die zehnfach geringere Last bei *K* balançirt. Das bei *K* aufgelegte Gewicht braucht daher nur mit 100 multiplicirt zu werden, um die Zugfestigkeit zu erhalten, welche der Probekörper für 1 qcm besitzt.

6. Druckfestigkeit. Die Bestimmung der Druckfestigkeit eines Cementes wird verhältnissmässig selten ausgeführt, obgleich sie für viele Verwendungsarten des Cementes nicht unterlassen werden sollte. Einmal sind die Apparate, mittelst welcher man zur Kenntniss derselben gelangt, kostspielig und von schwer zu handhabender Art, dann aber giebt auch die Zugfestigkeit einen ausreichenden Maassstab für die Druckfestigkeit ab, da man mit Sicherheit annehmen kann, dass sich bei unvermischten Portland-Cementen die Höhe der Zug- zur Druckfestigkeit verhält wie 1 : 10. Als Probekörper werden Würfel von 50 qcm Seitenfläche

entweder in reinem Cement, oder in Mischungen von 1 Gewthl. Cement und 3 Gewthln. Sand, in gusseisernen zerlegbaren Formen, und zwar nach derselben Methode, die bei Bereitung der Zugprobekörper angegeben wurde, hergestellt. Als Prüfungsapparat wird entweder eine hydraulische oder die Schickert'sche Druckhebelpresse angewendet [1]).

7. Relative oder Bruchfestigkeit wird an Cementstäben von 50 qcm Querschnitt durch besondere Bruchfestigkeitsapparate ermittelt.

8. Adhäsionsfestigkeit. Zur Prüfung der Adhäsionsfestigkeit des Mörtels am Stein werden zwei Ziegelsteine kreuzweise auf einander gekittet. Bei Eintritt des Prüfungstermines wird das Ziegelkreuz aufrecht gestellt, der horizontale Stein an beiden Seiten unterstützt, und der frei hängende Stein durch directe Belastung abgedrückt. Die Adhäsionsfestigkeit ist wesentlich von dem höheren oder geringeren Procentsatz feinsten Mehles im Cement abhängig.

In jüngster Zeit ist die Untersuchungsmethode auf Adhäsionsfestigkeit in der Weise abgeändert worden, dass ein an zwei starken Glasplatten haftender Probekörper mittelst dieser Platten in die Klauen des Zugfestigkeitshebelapparates eingespannt und durch Belastung des Schroteimers abgetrennt wird.

9. Der Grad der Abnutzbarkeit der Cemente wird ermittelt durch Schleifen von Probestücken auf einer mit Schmirgelstaub bestreuten rotirenden Metallscheibe. Die Probestücke werden vor dem Versuch und nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen gewogen.

10. Die Wasserdurchlässigkeit des Cementmörtels prüft man an Platten von 1,5 cm Dicke und 25 qcm Fläche. Nach erfolgter Erhärtung in Wasser resp. Luft werden die Platten dem Druck einer ständigen Wassersäule von 5 m Höhe ausgesetzt. Guter reiner Portland-Cement ist bereits nach vierundzwanzigstündiger Erhärtung unter Wasser vollständig wasserundurchlässig.

11. Temperaturerhöhung beim Abbinden. Dieselbe wird durch Einsenken eines Thermometers in die mit Cementbrei gefüllte Büchse des Tetmajer'schen Apparates (S. 18) geprüft. Es ist nicht ungewöhnlich, dass sich Raschbinder (Giesscement) während des Erstarrens um 10 bis 20° C. erwärmt, während langsam bindender, zu ausgiessbarem Brei angemachter Cement keine merkliche Steigerung der Temperatur aufweist. Ist nur so viel Wasser zum Anmachen verwendet, dass ein steifer, eben noch plastischer Brei entsteht, so lässt sich auch bei langsam bindendem Cement eine Temperaturerhöhung von 3 bis 4° C. nachweisen.

12. Litergewicht. Das Gewicht eines Liters Cement wechselt nach der Art und Weise des Einfüllens in das Gemäss und ist ein wenig zuverlässiges Kriterium für die Güte einer Waare. Auch beeinflussen die Art der Mahlung und des Brandes dasselbe derartig, dass geringwerthiger, grob gemahlener Cement ein höheres Litergewicht haben

---

[1]) Hugo Schickert Nachfolger, Dresden.

kann, als gut gebrannter, sehr fein gemahlener Cement. Gute, auf das Sorgfältigste in ein Litergefäss eingerüttelte Handelswaare soll etwa 1750 g wiegen.

13. Mörtelausgiebigkeit. Dieselbe wird in dem Michaelis'-schen Mörtelvolumenometer (s. Kalk, S. 12) bestimmt.

Normen. Allgemein gültige Vorschriften zur Prüfung und Werthschätzung der Handelswaare sind bezüglich der Punkte 4, 7 bis 13 noch nicht vereinbart, jedoch sind, die Punkte 1 bis 6 berührend, behufs einheitlicher Lieferung und Prüfung von Portland-Cement seitens des königl. preuss. Handels-Ministeriums durch Erlass vom Jahre 1878 folgende „Normen" aufgestellt worden:

I. Das Gewicht der Tonnen und Säcke, in welchen Portland-Cement in den Handel gebracht wird, soll ein einheitliches sein; es sollen nur Normal-Tonnen von 180 kg brutto und 170 kg netto, halbe Tonnen von 90 kg brutto und 83 kg netto, sowie Säcke von 60 kg Bruttogewicht von den Fabriken gepackt werden. — Streuverlust, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden. Die Tonnen und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik und die Bezeichnung des Bruttogewichtes mit deutlicher Schrift tragen.

II. Je nach der Art der Verwendung ist Portland-Cement langsam oder rasch bindend zu verlangen. Für die meisten Zwecke kann langsam bindender Cement angewandt werden, und es ist diesem dann wegen der leichteren und zuverlässigeren Verarbeitung und wegen seiner höheren Bindekraft immer der Vorzug zu geben. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche erst in $^1/_2$ Stunde oder in noch längerer Zeit abbinden.

III. Portland-Cement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein dünner auf Glas oder Dachziegel ausgegossener Kuchen von reinem Cement, unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

IV. Portland-Cement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Siebe von 900 Maschen pro Quadratcentimeter höchstens 20 Proc. Rückstand hinterlässt.

V. Die Bindekraft von Portland-Cement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Daneben empfiehlt es sich, zur Controle der gleichmässigen Beschaffenheit der einzelnen Lieferungen auch die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen. Die Prüfung soll auf Zugfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Zerreissungs-Apparaten. Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche vorzunehmen.

VI. Guter, langsam bindender Cement soll bei der Probe mit 3 Gwthln. Normal-Sand auf 1 Gewthl. Cement nach achtundzwanzigtägiger Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage in Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit

von 10 kg pro Quadratcentimeter haben. — Bei einem bereits geprüften Cement kann die Probe sowohl des reinen Cementes als des Cementes mit Sandmischung als Controle für die gleichmässige Güte der Lieferung dienen. Der Normal-Sand wird dadurch gewonnen, dass man einen möglichst reinen Quarz-Sand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentimeter siebt, wodurch die gröbsten Theile ausgeschieden werden, und aus dem Durchgefallenen mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter die feinsten Theile entfernt. — Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden. Cement, welcher eine höhere Festigkeit als 10 kg pro Quadratcentimeter zeigt, gestattet in den meisten Fällen einen grösseren Sandzusatz, und hat aus diesem Grunde Anrecht auf einen entsprechend höheren Preis. Bei schnell bindenden Portland-Cementen ist die Zugfestigkeit nach 28 Tagen im Allgemeinen eine geringere als die oben angegebene.

In neuester Zeit (Juli 1887) ist behufs Ausschliessung von mittelmässiger Waare und in Rücksicht auf die ausserordentlich verbesserte Fabrikationsweise und dadurch erzielte höhere Güte des Portland-Cementes dem Ministerium der Entwurf verschärfter Normen zur Annahme unterbreitet und von diesem angenommen worden. Diese sogenannten „Neuen Normen" stellen folgende Forderungen auf:

(I. Verpackung und Gewicht.) Die diesbezüglichen Vorschriften sind im Wesentlichen dieselben wie früher.

(II. Bindezeit.) Je nach Art der Verwendung kann Portland-Cement langsam oder rasch bindend verlangt werden. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche in zwei Stunden oder in längerer Zeit abbinden.

(III. Volumbeständigkeit.) Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein auf einer Glasplatte hergestellter, vor Austrocknung geschützter, aus reinem Cement bestehender und nach 24 Stunden unter Wasser gelegter Kuchen auch nach längerer Zeit keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf. Der Kuchen soll durch Bedecken mit feuchten Tüchern vor Schwindrissen geschützt werden.

(IV. Feinheit der Mahlung.) Portland-Cement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Siebe von 900 Maschen pro Quadratcentimeter höchstens 10 Proc. Rückstand hinterlässt. Die Drahtstärke des Siebes soll die Hälfte der Maschenweite betragen.

(V. Festigkeitsproben.) Die Bindekraft von Portland-Cement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zug- und Druckfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt in gleichen Apparaten. Daneben empfiehlt sich auch, die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen. Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qcm Fläche vorzunehmen.

(VI. Zug- und Druckfestigkeit.) Guter, langsam bindender Portland-Cement soll in der Mischung mit 3 Gewthln. Normalsand auf 1 Gewthl. Cement nach achtundzwanzigtägiger Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit von 16 kg pro Quadratcentimeter besitzen. Die Druckfestigkeit soll mindestens 160 kg pro Quadratcentimeter betragen.

III. Vermischte Portland-Cemente. *Uebersicht.* Theils zur Verlängerung (Verdünnung) des Portland-Cementes, theils um fehlerhafte Eigenschaften desselben, wie zu rasches Abbinden, leichtes Treiben, Verfärbung der Gussstücke etc., zu corrigiren, wird von einzelnen Fabriken eine mit Hohofenschlacke vermischte Waare in den Handel gebracht. Zur Verwendung gelangen entweder fein gemahlene granulirte Schlacken, oder das durch allmäliges Zerfallen der Schlacken an der Luft sich bildende Schlackenmehl. Die Farbe dieser Zusatzmaterialien ist blau- und grüngrau (fast der des Portland-Cementes gleichend) oder bläulichweiss. Basische Schlacken, in denen das procentische Verhältniss von Kieselsäure zum Kalk sich wie 1 : 1,5 stellt, besitzen ausgesprochene hydraulische Eigenschaft, und zwar kommt diese den gemahlenen granulirten Schlacken in bedeutend höherem Maasse zu als dem Schlackenmehl. Das Versetzen von fehlerlosem Portland-Cement mit Schlacke geschieht stets auf Kosten der Festigkeit desselben.

Untersuchung. Die Untersuchung derartiger gemischter Producte durch die Analyse ist schwierig und bei einem geringen Zusatz selten zum Ziele führend, da die Schlacken eine dem Cement sehr nahe stehende Zusammensetzung besitzen. Am besten ist dieselbe durch folgende Prüfungen zu ermöglichen:

1. Mikroskopische Prüfung. Etwa 100 g Cement werden sorgfältig abgeschlämmt, der Rückstand wird auf eine mit Fliesspapier belegte Gypsplatte gebracht. Reiner Cement erscheint als Haufwerk grauer, selten durch hellere Theilchen untermischter Körner, mit Schlackenpulver versetzter Cement zeigt viele weisse oder hellgrüne Körperchen. Eine Probe des Rückstandes wird mikroskopisch (bei Oberlicht mit Zuhülfenahme des Lieberkühn'schen Spiegels) untersucht. Cementkörnchen erscheinen hierbei als hellgraue, poröse, bimssteinähnliche Massen, Schlackenmehlkörnchen sind hellweiss, dicht, mit glasartigem Bruch.

2. Das specifische Gewicht wird, wie unter Portland-Cement angegeben, festgestellt. Während bei Portland-Cement nur in Ausnahmefällen, und zwar bei sehr alter Waare mit hohem Glühverlust, weniger als 3,1 gefunden wird, geben mit Schlacke versetzte Cemente, zumal bei hochprocentiger Mischung, ein geringeres, höchstens 3,0 betragendes Volumgewicht.

3. Manganprobe. Eine kleine Probe der Waare wird mit einem Gemisch von 2 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat auf dem Platinblech geschmolzen. Entsteht eine grüne Schmelze, die nach dem

Erkalten blaue Färbung behält, so ist manganhaltige graue oder grüngraue Schlacke untermischt. Reiner Portland-Cement enthält nur minimale Mengen von Mangan und giebt bei gleicher Prüfung eine nach dem Erkalten farblose oder nur schwach gefärbte Schmelze.

4. Prüfung auf Calciumsulfid. Charakteristisch für die mit Schlackenmehl gemischten Cemente ist ihr hoher Gehalt an Schwefelcalcium. Wird der betreffende Cement mit Salzsäure im Reagircylinder übergossen, so entwickeln sich beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Verdünnt man die Flüssigkeit stark mit Wasser, so bleibt dieses Tage lang weisslich, opalisirend. Unvermischter Portland-Cement hingegen giebt mit Salzsäure keine oder nur eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; auch wird die mit Wasser stark versetzte Flüssigkeit in einiger Zeit klar und durchsichtig. Werden Gussstücke aus schlackenmehlhaltigem Cement nach etwa siebentägigem Liegen in Wasser zerbrochen, so zeigt der Kern der Bruchfläche eine dunklere, grüne, durch Eisensulfid hervorgerufene Färbung. Dieselbe verschwindet allmälig bei Luftzutritt.

In seltenen Fällen kommen im Handel Portland-Cemente vor, welche mit billigen Mineralstoffen vermischt resp. verfälscht sind. Bei Untersuchung solcher Waare hat man sein Augenmerk zu richten auf das Vorhandensein von Staubkalk, Mergel, Trass, geröstetem und gemahlenem Thonschiefer. Durch Abschlämmen und getrennte Untersuchung der grösseren, durch helle, gelbe oder braune Farbe auffallenden Partikel gelangt man am besten zum Erkennen der Art der Verfälschung.

IV. Puzzolan-Cemente. *Uebersicht.* In diese Abtheilung gehören alle diejenigen hydraulischen Bindemittel, welche nach Art des römischen Puzzolanmörtels aus Kalkhydrat und einem den Kalk hydraulisirenden Mineralpulver bereitet werden, also der Puzzolan-, der Trass-, der Santorinerde-, der Ziegelmehl-Mörtel. Die Mischung der Substanzen geschieht kurz vor der Mörtelbereitung selbst, am Ort der Verwendung.

Gebräuchliche Mischungsverhältnisse sind 2 Vol. Zuschlag + 1 Vol. Luftkalk und 1 Vol. Zuschlag + 1 Vol. hydraulischer Kalk.

Trass-Mörtel. Da die Puzzolanerde-, Santorinerde- und Ziegelmehlmörtel in Deutschland wenig gekannt sind, möge nur der Trassmörtel zur Besprechung gelangen. Man unterscheidet mehrere Trassarten, nämlich den „edlen Trass“ (Steintrass), welcher durch Mahlen des festen Trasssteines gewonnen wird; den Knuppen- und Pfeifentrass, den man aus kleineren, lockeren Tuffsteinstücken bereitet und den „Bergtrass“, welcher überhaupt nicht durch Mahlen hergestellt, sondern aus Bergtrümmern, Bergasche herausgesiebt wird. Guter Trassmörtel besitzt so hohe hydraulische Eigenschaft, dass frisch bereitete Proben sofort unter Wasser gebracht werden können und ihre Form bewahren. Mit geringeren Trasssorten bereitete Mörtel zeigen diese Eigenthümlichkeit nicht, sie zergehen, sobald sie frisch ins Wasser gelangen. Dieses Verhalten

dient zur Unterscheidung der Trasssorten, da auf analytischem Wege ein Erkennen derselben kaum möglich ist. Trotz der hohen Hydraulicität ist die Energie der Erhärtung gegenüber Portland-Cement eine nur mässige. Im Grossen und Ganzen kann man annehmen, dass die Festigkeit der Trassmörtel etwa die Hälfte der Festigkeit erreicht, die Portland-Cement unter sonst gleichen Verhältnissen erreichen würde. Nach 28 Tagen besitzen Mörtel aus 1 Vol. Trass, 1 Vol. Kalk und 6 Vol. Sand etwa 8 kg Zugfestigkeit pro Quadratcentimeter.

Puzzolan-Cement. In neuester Zeit kommt unter diesem Namen ein bereits fertig gemischtes, aus Hohofenschlacke und Kalkhydrat bestehendes Material in den Handel, welches vielfach an Stelle des Portland-Cementes verwendet wird. Die Bereitung dieses Mörtelmaterials geschieht in der Weise, dass getrocknete, granulirte, basische Hohofenschlacke feinst gemahlen und in bestimmtem nach der Zusammensetzung der Componenten sich richtendem Verhältniss in sogenannten Homogenisirungsapparaten — Kugelmühlen — mit Kalkhydrat auf das Innigste gemischt wird. Das fertige Product ist ein grauweisses, sehr weich sich anfühlendes Pulver von geringerem specif. Gewicht als Portland-Cement (zwischen 2,6 und 2,9). Bestimmte Normen über die Festigkeit des Puzzolan-Cementes sind bislang nicht aufgestellt. Da derselbe aber mit Portland-Cement in scharfe Concurrenz tritt, sind von ihm auch dieselben Festigkeitszahlen wie vom „Portland" zu verlangen. Zu beachten ist hierbei, dass, während bei Portland-Cement die Höhe der Zug- zur Druckfestigkeit sich nahezu verhält wie 1 : 10, dieses Verhältniss bei Puzzolan-Cement nur wie 1 : 8 zum Ausdruck kommt. Ein Vorzug des Puzzolan-Cementes vor dem Portland-Cement ist die aus dem feineren Pulver resultirende grössere Mörtelausgiebigkeit und höhere Adhäsionsfähigkeit bei sandreichen Mörteln, sowie der billigere Preis. Nachtheilig für seine Verwendung zu Hochbauten ist die geringere Energie der Anfangserhärtung, und die leichtere Empfänglichkeit für Schwindrisse und Einflüsse des Frostes. In allerletzter Zeit wird von einigen Puzzolancement-Fabriken aber auch „Raschbinder fabricirt", der so hohe Hydraulicität besitzt, dass frisch bereitete Proben sofort in Wasser gelegt werden können, ohne zu zergehen.

Die Prüfung auf Abbinden, Feinheit, Volumenbeständigkeit, Zug-, Druckfestigkeit u. s. w. geschieht nach der bei Portland-Cement beschriebenen Weise. Die chemische Analyse des Puzzolan-Cementes entspricht der des Portland-Cementes (siehe S. 17). Eine Vorprüfung der Schlacke auf Mangangehalt ist anzurathen, da eventuell bei nur spurenweise auftretendem Gehalt an Manganoxydul der Gang der Analyse sehr vereinfacht wird. Charakteristisch für Puzzolan-Cementmörtel ist der grünblaue, einen Gehalt von Eisensulfid anzeigende Kern feuchter Mörtelstücke, sowie deren schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff.

3) Gyps.

Rohstoff. Die Untersuchung beschränkt sich auf Ermittelung der Verunreinigungen, als Thon, Sand, Eisenoxyd (Eisenrahm), Kreide und Bitumen. Bei wiederholtem Auskochen mit viel Wasser löst sich das Calciumsulfat und lässt die Verunreinigungen zurück. Anhydrit (wasserfreies Calciumsulfat), welches nicht die Fähigkeit hat im gebrannten Zustande mit Wasser erhärtenden Mörtel zu geben, wird, falls sich dasselbe im Gypsstein vorfindet, durch eine Wasserbestimmung ermittelt. Reiner, trockener Gypsstein muss einen Gehalt von 20,9 Proc. Wasser aufweisen. Wie bereits unter Cement angegeben, wird behufs Verlangsamung des Abbindeprocesses dem Portland-Cement ein geringer Procentsatz Gyps zugesetzt. Für diesen Zweck kann auch Anhydrit verwendet werden.

Betrieb. Brennen. Dasselbe geschieht je nach der Verwendung, welche der Gyps finden soll, mehr oder weniger vorsichtig. Es findet dabei höchstens eine Prüfung auf den Grad der Entwässerung statt. Für ornamentale Zwecke wird der Gyps als Pulver in eisernen Kesseln oder auf Platten mit Unterfeuerung entwässert, wobei 180^0 nicht überschritten werden sollen; vollkommener geschieht das Brennen in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Behältern durch überhitzten Dampf. Die Bereitung des Maurergypses erfolgt durch Brennen des Steines in Schachtöfen.

Erzeugniss. Rasch bindender Gyps soll mit 50 Proc. Wasser einen schlank auslaufenden Brei geben, der in 5 bis 10 Minuten erhärtet. Tritt die Erstarrung nicht kräftig durch die ganze Masse ein, sondern bleibt der Gypsguss längere Zeit schmierig, so ist dies ein Beweis, dass entweder der Gyps sehr alte Waare ist, die bereits Wasser angezogen hat, oder dass derselbe theilweis beim Brennen verdorben („todtgebrannt") wurde. Eine Bestimmung des Glühverlustes giebt hierüber leicht Auskunft.

Gyps für Maurerarbeiten ist ein Gemisch von garer und übergarer Waare; derselbe hat die Eigenschaft, mehrfach aufgearbeitet werden zu können und dennoch wieder kräftig zu erhärten, da nach bereits erfolgtem erstem Abbinden noch die Hydratisirung der stärker gebrannten Partien erfolgt. „Schwer gebrannter" Maurergyps ist auch hydraulisch. Die Umwandlung des sogenannten todtgebrannten Gypses in Hydrat erfolgt erst nach langen Zeiträumen unter allmäliger Volumvermehrung. Auf diesen Umstand ist das Verwerfen und Schiefwerden alter mit Gyps gemauerter Bauwerke zurückzuführen.

Unter dem Namen Tripolith kommt eine Gypssorte in den Handel, welche mit Kok dunkel gefärbt ist. — Als Keene's Marmor-Cement ist ein Gyps bekannt, der mit Alaun gebrannt wurde; derselbe bindet langsam aber kräftig ab und ist politurfähig. Dieselbe Wirkung wie Alaun üben Kaliumsulfat und Natriumborat beim Brennen mit Gyps aus. Durch Auslaugen mit Wasser sind derartige Imprägnirungsstoffe abzuscheiden.

XIV.

Thonwaaren.

Uebersicht. Die Rohmaterialien der Thonwaarenindustrie sind folgende:

1) Thon als plastischer Bestandtheil, durch welchen eine scharfe Formgebung ermöglicht wird.

2) Sand oder Chamotte als magernde Bestandtheile.

3) Flussmittel (namentlich Calciumcarbonat, Feldspath, Eisenoxyd etc.), um leichtere Sinterung zu erzielen.

In welchem Mengenverhältniss diese Grundmaterialien für die einzelnen Zwecke der Thonwaarenindustrie am geeignetsten zu mischen sind, hängt von dem Zweck ab, den das fertige Fabrikat erfüllen soll. Da dieser ein sehr verschiedener ist, finden wir bei den Thonwaaren die abweichendsten Eigenschaften vertreten. — Namentlich in Bezug auf die Dichtigkeit des Scherbens variiren die Thonwaaren und ist es nach Knapp's Vorgang zweckmässig, sie hiernach einzutheilen in solche mit dichtem und solche mit porösem Scherben.

Der Scherben von *dichten Thonwaaren* soll selbst bei andauernder Berührung mit Wasser keine erhebliche Gewichtszunahme erleiden. Man rechnet hierher: echtes oder hartes Porcellan, Fritteporcellan, Steingut, Klinker. (In der Praxis werden noch Fabrikate zu den dichten Thonwaaren gerechnet, die einige — bis zu ungefähr vier — Procente Wasser aufsaugen, was z. B. bei Klinkern der Fall sein kann.)

Die Rohmassen zur Herstellung derartiger Thonwaaren enthalten stets eine nicht unbeträchtliche Menge an Flussmitteln, welche bei genügend hoch gesteigerter Temperatur erweichen und unter Eintritt einer mehr oder minder beträchtlichen cubischen Schwindung die vollkommen dichte Aneinanderlagerung der nicht schmelzenden Antheile in der Masse ermöglichen.

Die porösen Thonwaaren erleiden bei Berührung mit Wasser eine mehr oder minder beträchtliche Gewichtszunahme. Die Rohmassen,

aus denen derartige Fabrikate hergestellt werden, sind entweder möglichst frei von Flussmitteln oder man sieht beim Brennen der Fabrikate darauf, die Temperatur so zu halten, dass die Masse zwar den steinartigen, in Wasser nicht mehr erweichbaren Charakter annimmt, dass aber andererseits die Flussmittel nicht in erheblichem Grade zur Sinterung gelangen.

Zu den Thonwaaren mit porösem Scherben gehören: feine und ordinäre Fayence, gewöhnliches Töpfergeschirr, Tabakspfeifen, Terracotta, feuerfeste Steine, Mauersteine und Dachziegel.

Selbstverständlich ist bezüglich der Gruppirung der Thonwaaren nach dieser Richtung hin eine strenge Grenze nicht einzuhalten, da bei manchen Terracotten, Mauersteinen und Dachziegeln die Porosität eine so geringe ist, dass man die Fabrikate schon zur Gruppe derjenigen mit dichtem Scherben rechnen müsste.

Allen Thonwaaren ist es eigen, dass sie aus einer Rohmasse hergestellt sind, welche in Berührung mit Wasser erweicht und sich dann je nach dem Wassergehalt bei mehr oder minder starkem Druck in scharfe Form bringen lässt. Die Hauptmasse des zur Formgebung erforderlichen Wasserzusatzes wird durch Trocknen der Gegenstände fortgeschafft. Die Körper behalten beim Trocknen ihre Form und erlangen schon eine gewisse Festigkeit, doch behalten sie die Fähigkeit, in Wasser zu erweichen. Erst dadurch, dass man die Gegenstände bei einer Temperatur brennt, die mindestens dunkle Rothgluth erreichen muss, erlangen sie die Fähigkeit, dem Einfluss des Wassers Widerstand bieten zu können.

Der chemisch-technischen Analyse fallen im Bereiche der Thonwaarenindustrie folgende Aufgaben zu:

1) Prüfung der Rohstoffe auf deren Zusammensetzung und sonstige wichtige Eigenschaften (*Rohstoff*).

2) Controle der Beschaffenheit der Massen }
3) Controle des Brandes } (*Betrieb*).

4) Prüfung der fertigen Erzeugnisse (*Erzeugniss*).

Rohstoff. Thon. *Allgemeines.* Thon ist das Verwitterungsproduct solcher Mineralien, welche durch die Atmosphärilien eine Zersetzung erleiden. Die Verwitterung von Mineralien und Gesteinsmassen schreitet nach zwei Seiten hin vor. Es vollzieht sich einerseits durch die Einwirkung des Frostes oder durch rollende resp. gleitende Bewegung eine rein mechanische Zerkleinerung; andererseits wird durch die Einwirkung der Atmosphärilien den durch mechanische Kräfte zerkleinerten Mineraltrümmern ein Theil ihres chemischen Bestandes entzogen, indem namentlich Eisen, Kalk, Magnesia und Alkalien ausgelaugt werden. Diese Mineraltrümmer, welche ausser der mechanischen Zerkleinerung eine Auslaugung erlitten haben, sind es, welche die Eigenschaften des Thones bedingen, und zwar sind diese Eigenschaften um so ausgeprägter, je

weiter die Auslaugung vorgeschritten ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in Folge der Auflösung einzelner Stoffe das übrigbleibende Skelett eine schwammartige, zur Verfilzung neigende Beschaffenheit annimmt, wodurch die eigenthümlichen Eigenschaften des Thones erklärlich werden.

Einer mechanischen Zerkleinerung kann jedes Mineral unterworfen sein. Die chemische Zersetzung (Verwitterung) dagegen schreitet bei den verschiedenen Mineralien in gleichen Zeiträumen in sehr abweichendem Grade vor. Quarz wird nicht angegriffen; daher kann dieses Mineral durch mechanische Einwirkung zu einem noch so feinen Mehl verwandelt werden, ohne dass die Eigenschaften des Thones dabei hervortreten. Glimmer setzt der Verwitterung zwar auch einen grossen Widerstand entgegen, doch macht sich dieselbe in längeren Zeiträumen bemerkbar. Feldspath, Augit und Hornblende dagegen erleiden durch die atmosphärischen Einflüsse eine weitgehende Auslaugung und die verwitterten Partikelchen dieser Mineralien sind es hauptsächlich, welche die Plasticität und das Bindevermögen des Thones bedingen.

Verwittern solche Mineralien, welche für sich allein grosse Gesteinsmassen bilden, auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte, so bleibt das Verwitterungsproduct in seiner reinen Form zurück. Dieser Fall tritt hauptsächlich für den Feldspath ein und bildet das Verwitterungsproduct desselben — Kaolin — den Thon in seiner reinsten Form.

Man hat sich bemüht, dem Kaolin eine bestimmte, chemische Formel beizulegen. Dieselbe weicht jedoch bei den verschiedenen Forschern, wie es gar nicht anders zu erwarten ist, sehr wesentlich von einander ab. Der Kaolin ist das Restproduct einer Auslaugung; seine Zusammensetzung hängt demnach von der Zusammensetzung des Grundmaterials und von dem Fortschritt der Auslaugung ab.

Verwittern zusammengesetzte Gesteinsmassen (Gemenge von Quarz, Glimmer, Feldspath, Hornblende, Augit etc.), so werden nur diejenigen kleinsten Mineraltrümmer die Eigenschaft des Thones erlangen, bei denen eine weitgehende Auslaugung eintritt. Andere Partikelchen (Glimmer) werden der Verwitterung besser widerstehen; sie werden durch die Verwitterung nur „angefressen"; noch andere Mineraltrümmer (Quarz) werden keine Auslaugung erfahren. Das Verwitterungsproduct solcher Gesteinsmassen auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte wird eine thonige Masse darstellen, welche ein Gemenge bildet von:

1) stark ausgelaugten Mineraltrümmern, die stark kittend wirken und welche dem Thon seine Eigenschaften verleihen;

2) weniger ausgelaugten Mineraltrümmern, bei welchen die Kittkraft nur in geringerem Grade ausgeprägt ist;

3) gar nicht ausgelaugten Mineraltrümmern, die zwar sehr fein zertheilt sein können, denen aber jedes Bindevermögen abgeht.

Die Beschaffenheit des Thones kann, wie wir gesehen haben, eine sehr variable sein; es sind daher sehr verschiedene Bezeichnungen dafür im Gebrauch.

Von Senft ist folgende Eintheilung und Bezeichnung vorgeschlagen worden:

1) Kaolin oder Porcellanerde: eisenfrei, zusammenfrittend, nicht schmelzbar;

2) Pfeifenthon oder Walkererde: eisenhaltig (bis 9 Proc.), wenig oder nicht schmelzbar;

3) gemeiner oder Töpferthon: eisenhaltig (über 9 Proc.), schmelzend, verglasend;

4) kalkfreie Thone. a) ohne vegetabilische Zersetzungsproducte, weiss bis dunkelbraun, sich nicht weissbrennend, beim Kochen mit Kalilauge eine braune Lösung gebend: α) Kochsalzthon, β) Alaunthon, γ) Eisenvitriolthon, δ) Gypsthon oder Gypsmergel, ε) Quarzmehl oder Quarzsand (Kieselthon, Löss, Lehm, Letten); b) mit vegetabilischen Zersetzungsproducten, grau bis braunschwarz, sich braun- bis rothbrennend: α) humushaltiger Thon, β) Kohlenletten;

5) kalkhaltige Thone: lufttrocken mit Säuren stets aufbrausend, aber nicht immer frisch und grubenfeucht, weil dann der Kalk manchmal mit Quell- oder Torfsäure verbunden ist, die sich in der Luft rasch in Kohlensäure verwandelt. Der Kalk tritt vermischt auf mit allen unter 4) genannten Thonen, als: α) Mergel: innige, gleichmässige, durch Schlämmen nicht trennbare, in der ganzen Masse mit Säuren aufbrausende Mischung von Thon, Löss, Lehm oder Letten mit kohlensaurem Kalk; entweder Thongehalt vorherrschend: Thonmergel, oder kohlensaurer Kalk vorherrschend: Kalkmergel; β) ungleichmässige Mischung von Thonsubstanz mit Kalktheilen: kalkiger Thon, Löss, Lehm, Letten; alle kalkhaltigen Thone können humos oder kohlig sein.

Entnahme der Proben. Die Untersuchung und Begutachtung eines Thonlagers darf sich nicht allein auf die Untersuchung einer kleinern Probe stützen, die man einer beliebigen Stelle entnimmt. Da die Beschaffenheit des Thones in einem und demselben Lager überaus variiren kann und da es bei Anlage einer Fabrik zur Herstellung keramischer Erzeugnisse nothwendig ist, dass dem Betrieb für längere Zeit ein gleichartiges Rohmaterial zur Verfügung stehe, sollten stets umfassende Bohrungen vorgenommen werden, indem man je nach der Grösse des Terrains eine Anzahl Bohrlöcher auf einige Meter hineintreibt und die geförderte Masse zunächst durch den Augenschein und das Gefühl vergleicht. Die Farbe des Thones und das Gefühl, welches die Masse zwischen den Fingern hervorruft (mehr oder weniger sandig, etwa vorhandene gröbere, feste Einmengungen etc.), können bei solcher oberflächlichen Prüfung schon genügende Anhalte geben.

Prüfung auf schädliche Einmengungen. Grössere Stücke des Thones werden, falls dieselben feucht sind, nach dem Trocknen zerschlagen und die ganze Masse gut durchmengt. Einen grösseren Theil der trockenen, gröblich zerstossenen Thonmasse bringt man auf ein Sieb von ca. 1 mm Maschenweite, welches den Boden eines ca. 10 cm hohen

Metallrahmens bildet und stellt das Sieb sodann in eine bis auf ca. 5 cm mit Wasser angefüllte Schale, in welcher die Thonmasse allmälig erweicht. Von Zeit zu Zeit rüttelt man das Sieb in der Schale, um die erweichten Theile durchzuspülen. Das in der Schale befindliche trübe Wasser ersetzt man von Zeit zu Zeit durch frisches, bis es durch die auf dem Sieb verbliebenen Rückstände, welche man zwischen den Fingern verreibt, nicht mehr nennenswerth getrübt wird. Den auf dem Sieb verbliebenen Rückstand trocknet man und sondert die gröberen Antheile mittels einer Pincette aus.

Die Natur dieser gröberen Einmengungen kann man meistens durch das Auge genügend erkennen. (Wurzelreste, Reste von Braunkohlen, Muscheln, feste grössere Gesteinstrümmer, Gypskrystalle, Schwefelkiesknollen etc.) Wo das Aussehen die Verunreinigungen nicht unzweifelhaft erkennen lässt, entscheidet die nähere Prüfung. Namentlich sind die festen Gesteinstrümmer darauf hin zu prüfen, ob sie kohlensauren Kalk enthalten. Bei dem feineren Rückstande geschieht die Prüfung mittelst der Lupe.

Zur weiteren Prüfung auf schädliche Beimengungen wird ein Quantum von ca. 150 g des gröblich zerkleinerten, trockenen Thones in einem Tiegel bei dunkler Rothgluth einige Zeit erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der feine Staub abgesiebt; von dem hinterbleibenden gröbern Pulver werden 100 g abgewogen, in einem Becherglase mit 300 bis 400 ccm destillirtem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren im Wasserbade erhitzt. Der wässerige Auszug wird filtrirt, der Bodensatz noch einige Male mit Wasser nachgespült und dieses Filtrat mit der ersten Menge vereinigt. Zeigt sich beim Eindampfen des Auszugs an der Oberfläche die Abscheidung schuppenartiger Krystalle, so ist Gyps vorhanden. Eine quantitative Analyse giebt über die übrigen noch vorhandenen Salze Aufschluss, wobei auf Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Vanadinsäure Rücksicht zu nehmen ist.

Prüfung auf den Magerungsgrad. (Schlämmprobe.) Weicht man Thon in wenig Wasser auf und giesst dann, die Masse gut durchrührend eine beträchtlichere Menge Wasser hinzu, so beobachtet man, dass die im Thon enthaltenen gröberen Einmengungen auf dem Boden liegen bleiben, während die feineren Antheile aufgeschwemmt werden. Kommt das Wasser zur Ruhe, so sieht man, wie die einzelnen Antheile je nach ihrer Korngrösse und ihrem specifischen Gewicht mehr oder minder schnell zu Boden fallen, so dass auf solche Weise eine Trennung der einzelnen Korngrössen zu erzielen ist. — Im Allgemeinen sind die feinsten Antheile des Thones, welche sich lange im Wasser schwebend erhalten, diejenigen, denen die kittende Eigenschaft zukommt; deshalb hat man diese Antheile auch im Allgemeinen mit dem Ausdruck „Thonsubstanz“ belegt. Die gröberen Bestandtheile, welchen die kittende Eigenschaft meistens abgeht, bilden die magernden, sandigen Beimengungen. Auf Grund dieser Beobachtung hat man versucht, mit Hülfe des Schlämmverfahrens eine Trennung des

Thones in Thonsubstanz und Sand zu erzielen. Dieses Verfahren ist jedoch, mag die Methode auch noch so gut durchgebildet sein, zur Sonderung der kittenden Antheile (Thonsubstanz) von den magernden Antheilen nicht brauchbar. Verwandelt man z. B. Quarz durch weitgehende Pulverung in ein feinstes Mehl und rührt dieses in Wasser auf, so wird man finden, dass ein grosser Theil davon im Wasser ebenso lange suspendirt bleibt, wie z. B. Kaolin; trotzdem würde diesen feinsten Quarzantheilen, wenn man sie trennte und für sich eintrocknete, jede Plasticitätseigenschaft abgehen.

Die Schlämmanalyse beim Thon kann aus diesem Grunde nicht den Zweck verfolgen, die plastischen Antheile von den nicht plastischen zu trennen, wie dies durch Benutzung des Schöne'schen Schlämmapparates angestrebt worden ist; sie kann vielmehr nur dazu dienen, die Thone bezüglich des Feinheitsgrades der darin vorkommenden Mineraltrümmer mit einander zu vergleichen.

Einfachstes Schlämmverfahren, welches sich namentlich für Versuche in der Praxis empfiehlt und wobei complicirtere Apparate nicht erforderlich sind.

In ein cylindrisches Gefäss von ungefähr 10 cm Durchmesser und ungefähr 20 cm Höhe schüttet man 200 g der gröblich zerschlagenen, trockenen Thonmasse, bringt so viel Wasser hinzu, dass der Thon davon bedeckt wird, und lässt einige Stunden weichen. Dann füllt man das Gefäss bis zu einem Inhalt von 1,5 Litern, der durch Marke kenntlich ist, rührt die Masse gut auf, und zieht nach fünf Minuten langem Absetzen mittelst eines Hebers die über dem Bodensatz stehende trübe Flüssigkeit ab, indem man den einen Schenkel des Hebers bis nahe über den Bodensatz einführt und die Flüssigkeit ablaufen lässt. Der im Schlämmgefäss verbleibende Rückstand wird zwischen den Fingern gut zerrieben, so dass alle Knötchen zerdrückt werden. Dann füllt man wieder bis zur Marke auf, rührt um, lässt fünf Minuten absetzen und zieht die trübe Flüssigkeit wieder mittelst des Hebers ab. — Dies Verfahren wiederholt man so lange, bis das Wasser, nachdem es fünf Minuten gestanden, nicht mehr wesentlich getrübt ist. Der Rückstand wird in eine Porcellanschale gespült, auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Dann zerreibt man ihn zwischen den Fingern und trennt ihn durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite in die Antheile, deren Durchmesser unter und über 0,2 mm liegen.

Schlämmanalyse nach Fr. Schulze [1]). Der Schlämmapparat (Fig. 8, a. S. 38) besteht aus einem Champagnerglase *a* (von 7 cm Durchmesser an der Mündung und ca. 20 cm Höhe), auf dessen Mündung ein Messingrand gekittet ist, der ein Abflussrohr *b* trägt. In dieses Glas wird ein Trichterrohr *B* eingesenkt, dessen Röhre 40 cm lang ist und 7 mm Durchmesser hat. Das Rohr endigt unten in eine Spitze von 1,5 mm Durchmesser und wird durch ein Stativ derart festgehalten, dass dieser Ausfluss

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 47, 241.

sich einige Millimeter über dem Boden *c* des Champagnerglases befindet. *D* ist ein Wasserreservoir von mindestens 10 Liter Inhalt mit Ablasshahn *d*.

Ausführung der Analyse. 30 g luftrockener Thon werden mit circa 100 bis 150 ccm Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren und unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Man lässt erkalten und spült diese Masse in das Schlämmgefäss *a*. Damit sich hierbei die Ausflussöffnung des Trichterrohres *B* nicht verstopft, lässt man aus *D* Wasser in den Trichter laufen. Den Ausfluss bei *d* regulirt man derart, dass der Trichter immer bis circa zur Hälfte gefüllt ist. Die Antheile, welche bei dieser Stromgeschwindigkeit übergeführt werden, fliessen in das Becherglas *C*. Man schlämmt so lange, bis das Wasser bei *b* klar abfliesst. Den im Glase verbleibenden Rückstand spült man in eine Porcellanschale, trocknet und wägt ihn (Streusand).

Die im Becherglase aufgefangene Masse lässt man mindestens sechs Stunden stehen. Das klare oder schwach getrübte Wasser zieht man mittelst eines Hebers ab und spült den Bodensatz mit Hülfe einer Spritzflasche wieder in das Glas *a*, um die Schlämmarbeit bei geringerer Stromgeschwindigkeit zu wiederholen. Der Wasserausfluss wird bei *d* derart regulirt, dass im Trichterrohr nur eine constante Höhe von ca. 5 bis 6 cm gehalten wird. Man schlämmt bei dieser geringen Stromgeschwindigkeit die feinsten Antheile nach *C* über, bis das Wasser bei *b* klar abläuft. Die im Glase *a* verbleibende Masse spült man in eine Porcellanschale, trocknet und wägt sie (Staubsand).

Die Menge der im Becherglase enthaltenen Antheile, welche man als Thonsubstanz bezeichnet, kann man ebenfalls direct durch Wägung ermitteln oder man begnügt sich, sie aus der Differenz zu bestimmen.

Schlämmanalyse nach E. Schöne. Der von E. Schöne construirte Apparat [1]) ist in seiner Anwendung weit bequemer. Er besteht aus einem gläsernen Schlämmtrichter *A* bis *G* (Fig. 9, a. f. S.). In dem Halse dieses Schlämmtrichters steckt mittelst eines Kautschukstöpsels die an ihrem unteren Ende Zförmig gebogene Röhre *HJKL*, das sogenannte Piëzometer (Fig. 10, a. f. S.). Das Piëzometer ist aus einer Barometerröhre angefertigt, deren äusserer Durchmesser 7 bis 10 mm, deren innerer aber möglichst genau 3 mm betragen soll.

Die Abflussröhre *HJK* ist bei *J* unter einem Winkel von 40 bis 45° gebogen; grösser darf der Winkel nicht sein. Das Knie bei *J* soll möglichst scharf, d. h. der Bogen möglichst kurz sein, ohne dass dadurch das Innere der Röhre verengt würde.

Das Knie bei *K* muss wo möglich noch schärfer sein, so dass die Achse des Piëzometers *KL* annähernd in das Centrum der Oeffnung bei *K* fällt.

---

[1]) E. Schöne, Ueber Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat. Berlin, W. Müller 1867. — W. Schütze, Notizblatt des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc., 1872, S. 188.

Fig. 8.

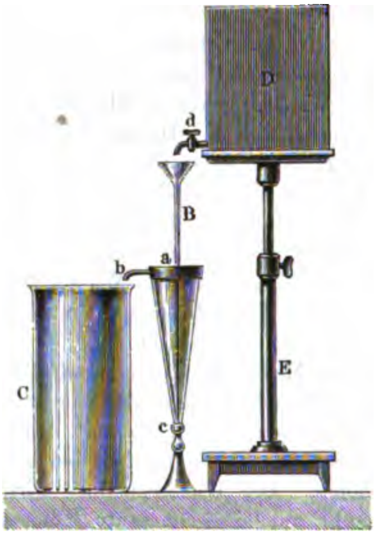
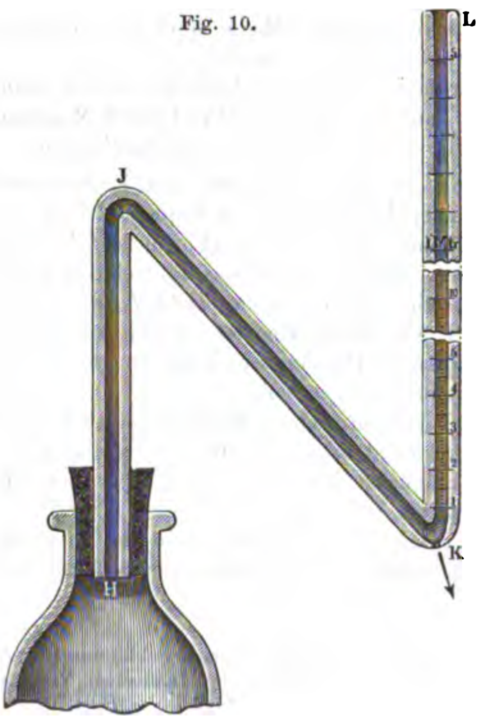


Fig. 9.



Fig. 10.



Form und namentlich Grösse der Ausflussöffnung bei *K* sind sehr wichtig. Letztere soll möglichst kreisrund sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von ca. 1,5 mm haben; sie muss in jedem Falle bei der vorliegenden Stellung der Röhre am tiefsten Punkte der Biegung angebracht sein, so dass der ausfliessende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist (etwa wie es der Pfeil andeutet).

Die Röhre *LK* ist parallel dem Schenkel *HJ*, die Theilung an derselben in Centimeter ausgeführt, deren Nullpunkt im Centrum der Ausströmungsöffnung bei *K* liegt; sie beginnt mit dem ersten Centimeter und zwar sind eingetheilt:

die	Länge	von	1	bis	5 cm	in	Millimeter
„	„	„	5	„	10 „	„	1/4 cm
„	„	„	10	„	50 „	„	1/2 „
„	„	„	50	„	100 „	„	1/1 „

Fig. 11 (a. f. S.) zeigt den Apparat, wie er gewöhnlich im Laboratorium zur Anwendung gelangt. Lässt man Wasser in den Apparat einfliessen, indem man den Schlämmtrichter mit einem höher gelegenen Reservoir *C* mittelst Schlauch *e* verbindet (Fig. 11) und den Hahn *E* öffnet, so wird dasselbe in *ab* ansteigen und bei *L* ausfliessen. Je mehr Wasser in den Schlämmtrichter zeiteinheitlich eintritt (durch den Hahn *E* regulirbar), ein um so grösseres Quantum fliesst bei *L* zeiteinheitlich aus. Der Geschwindigkeit entsprechend, mit welcher das Wasser bei *L* ausströmt, hält sich im Schenkel *kk* eine Wassersäule in constanter Höhe.

Die Wirkungsart des Apparates ist derart, dass die zu schlämmende Masse bei *A* in den Schlämmtrichter eingefüllt wird. Indem man den Hahn *E* öffnet, wird die Masse durch das in der Richtung *B'BE* nach *A* strömende Wasser aufgerührt. Die gröberen Antheile bleiben unten bei *a* liegen, die feinen halten sich in dem Raum *b* schwebend; die feinsten Theile werden mit fortgeführt und fliessen bei *L* aus. Je grösser das bei *L* zeiteinheitlich ausfliessende Wasserquantum ist, um so grösser wird die Korngrösse der vom ausströmenden Wasser mit übergeführten Partikelchen sein.

Einigt man sich darüber, welche Stromgeschwindigkeit man für die einzelnen Schlämmproducte als Trennungsgrenze annehmen will, so ist es mit Hülfe des Schöne'schen Schlämmapparates sehr leicht, die Schlämmanalyse unter vollkommen gleichartigen Verhältnissen in bequemster Weise auszuführen.

Nach Seger's Vorschlag hat man zum Schlämmen des Thones im Schöne'schen Apparat folgende Grenzen angenommen.

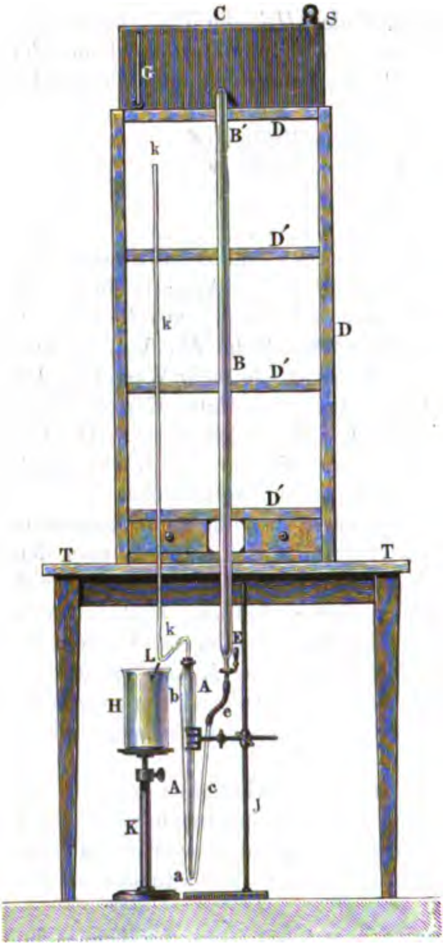
1) Theile, welche bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,18 mm per Secunde übergeführt werden, sollen als Thonsubstanz bezeichnet werden; Korngrösse soll im Maximum 0,01 mm betragen.

2) Das bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,70 mm per Secunde Uebergeführte bezeichnet man als Schluff. Die Maximalkorngrösse soll 0,025 mm Durchmesser haben.

3) Das bei einer Stromgeschwindigkeit von 1,50 mm per Secunde Uebergeführte wird als **Staubsand** bezeichnet, dessen Maximalkorngrösse 0,04 mm betragen darf.

4) Als **Feinsand** bezeichnet man den im Schlämmtrichter verbleibenden Rest. Durchmesser 0,04 bis 0,2 mm.

Fig. 11.



5) Als **Grobsand** die Korngrössen mit über 0,2 mm Durchmesser.

Wennschon die von Schöne vorgeschlagenen Dimensionen für den Schlämmapparat auch ungefähr von fast allen grösseren Geschäften eingehalten werden, die sich mit dem Vertrieb chemisch-physikalischer Apparate befassen, so muss man doch für jeden Apparat die maassgebenden Dimensionen selbst controliren. Dies geschieht in folgender Weise:

Der Schlämmtrichter wird in verticaler Stellung auf irgend eine Weise befestigt. Man füllt ihn dann ungefähr bis *C* (Fig. 9) mit Wasser. *G* wird durch Schlauch mit Quetschhahn verschlossen; man macht an der Stelle, wo das Wasser bei *C* abgrenzt, eine Marke, indem man einen längeren Streifen Papier aufklebt, derart, dass dessen oberer Rand scharf mit dem unteren Rand des Wasserspiegels zusammenfällt, füllt dann mittelst einer Pipette 50 ccm Wasser bei *A* ein und klebt wieder einen Streifen Papier auf, so dass dessen obere Kante mit der unteren Kante des Wasserspiegels abgrenzt. Dies wiederholt man bis ungefähr zur Höhe *B* des Schlämmtrichters.

Die verticale Entfernung zwischen den Oberkanten je zweier der aufgeklebten Papierstreifen wird gemessen. Dieselbe darf auf der Länge *CB* des Schlämmtrichters keine sehr abweichende sein, weil sonst der Schlämmraum *CB* nicht cylindrisch ist, was bei einem guten Schlämmapparat der Fall sein muss.

Ist F der Querschnitt im cylindrischen Theil CB des Schlämmraumes, so ist $h.F = 50$. Die Entfernung h zwischen den Oberkanten von je zwei der aufgeklebten Papierstreifen, welche den Inhalt von 50 ccm begrenzen, wird durch Anlegen eines Maassstabes ermittelt. F ist dann zu berechnen.

Es sind nun die constanten Höhen für das Piëzometer zu ermitteln. — Da als Thonsubstanz bei der Schlämmanalyse des Thones die Antheile bezeichnet werden sollen, welche bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,18 mm per Secunde übergehen, so müsste, wenn F der Querschnitt des Schlämmraumes in Quadratcentimetern ist, in fünf Minuten aus K ein Quantum von 5,4 F Cubikcentimeter ausströmen.

Man lässt das Wasser aus dem Reservoir hinzufliessen, indem man den Hahn E öffnet. Das Quantum, welches während fünf Minuten in das Becherglas H einfliesst, wird gemessen. Ist es grösser als 5,4 F Cubikcentimeter, so muss man den Hahn E mehr schliessen, im entgegengesetzten Falle mehr öffnen. — Sammeln sich in fünf Minuten genau 5,4 F Cubikcentimeter in H an, so ersieht man an dem Piëzometerrohr k (Fig. 11) den Stand der Wassersäule und notirt denselben. Will man später eine Schlämmanalyse ausführen, so hat man den Hahn E so weit zu öffnen, bis die notirte Höhe der Wassersäule für das Abschlämmen der Thonsubstanz am Piëzometerrohr erreicht ist.

In derselben Weise ermittelt man auch die Höhe der Wassersäule im Piëzometerrohr, bei welcher in fünf Minuten 21 F Cubikcentimeter (für Schluff) und 45 F Cubikcentimeter Wasser für Staubsand ausströmen. Diese Wasserhöhen am Piëzometerrohr werden dann bei der Schlämmanalyse stets eingehalten, wenn Schluff und Staubsand zu bestimmen sind. Zur Ausführung der Schlämmanalyse wägt man 50 g des lufttrockenen Thones ab, übergiesst die Masse in einer Porcellanschale mit 200 bis 300 g Wasser, kocht ca. eine bis zwei Stunden lang unter öfterem Umrühren und giesst die Brühe dann durch ein kleines, zu dem Apparat gehöriges Sieb mit Blechmantel, dessen Messingdrahtnetz eine Maschenweite von 0,2 mm haben soll, in ein Becherglas. Das auf dem Sieb Zurückbleibende wird zerrieben, die noch losgelösten Theile werden mittelst der Spritzflasche nachgespült. Die durch das Sieb gespülte, trübe, thonige Masse giesst man bei A in den Schlämmtrichter ein, setzt den Gummistöpsel mit Piëzometer auf und öffnet den Hahn E zunächst nur sehr wenig. Beginnt die Flüssigkeit aus dem Piëzometer auszufliessen, so sieht man nach, wie hoch das Wasser im Rohre steht; erreicht dieser Stand noch nicht die Höhe, welche für das Abschlämmen der Thonsubstanz festgestellt worden ist, so wird der Hahn E weiter geöffnet. Man lässt dann bei der passenden Stromgeschwindigkeit das Wasser so lange fliessen, bis es im oberen Raume des Schlämmtrichters klar erscheint; dann nimmt man das Gefäss, in welchem die übergeschlämmte Thonsubstanz aufgefangen ist, fort, setzt ein anderes Gefäss unter und öffnet nun den Hahn E so weit, dass diejenige Wasserhöhe im Piëzometerrohr

erreicht wird, welche für das Abschlämmen der als „Schluff" bezeichneten Antheile bei dem Apparat ermittelt ist. Ist der Schluff abgeschlämmt, so führt man in ein drittes unterzusetzendes Gefäss bei der betreffenden Wasserstandshöhe im Piëzometerrohr auch den Staubsand über.

Die abgeschlämmten Antheile lässt man in den Gläsern sich absetzen, zieht das überstehende klare Wasser mittelst eines Hebers ab, spült den Bodensatz in eine Porcellanschale, trocknet auf dem Wasserbade und wägt ihn.

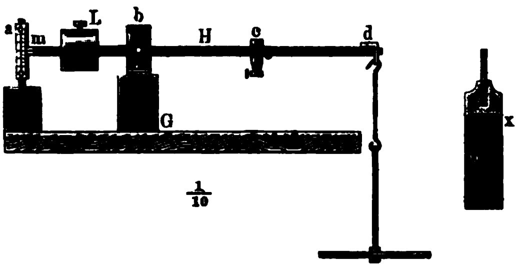
Den im Schlämmtrichter verbleibenden Antheil bringt man derart in ein grösseres Gefäss, dass man den Gummistöpsel mit dem Piëzometerrohr herausnimmt, den Schlämmtrichter umkehrt und dann bei vollgeöffnetem Hahn *E* einen kräftigen Wasserstrom aus dem Reservoir durchfliessen lässt, welcher alle im Schlämmtrichter befindlichen Theile in ein untergesetztes Sammelgefäss spült. Aus diesem bringt man den Streusand in eine Porcellanschale, um ihn einzutrocknen und zu wägen.

Prüfung auf Plasticität. Im Allgemeinen ist ein Thon um so plastischer, je mehr Wasser erforderlich ist, um ihn auf einen bestimmten Zustand der Steifigkeit zu bringen. Eine Ausnahme hiervon findet bei Thonen statt, die bereits Producte maschineller Vorbereitung und hierbei mit porösen, wasseraufsaugenden Stoffen — namentlich Chamotte — gemagert sind.

Die Steifigkeit des plastischen Thones bestimmt man nach dem Vorgange des Referenten derart, dass man die Belastung ermittelt, welche erforderlich ist, um einen metallenen Hohlcylinder von geringer Wandstärke in die ringsum eingeschlossene und nur nach oben hin freie plastische Thonmasse bis zu gewisser Tiefe einzudrücken. Es dient dazu folgender Apparat (Fig. 12). Auf einem Holzgestell *G* ist ein Hebel *H* bei *b* drehbar gelagert. Bei *d* kann eine Schale zur Aufnahme der Belastung eingehängt werden; bei *a* findet sich eine Scala, deren Nullpunkt in der Mitte liegt und welche nach oben und unten hin auf ca. 2,5 cm in Millimeter eingetheilt ist. Auf dem Hebel *H* ist bei *m* eine Marke angebracht, welche dem Nullpunkt der Scala gegenübersteht, wenn der Hebel sich in horizontaler Lage befindet. *L* ist ein Laufgewicht, durch dessen Verschiebung auf dem Hebel die Horizontalstellung desselben bewirkt wird. Bei *c* ist auf dem Hebel eine Verschraubung angebracht, in die das Metallrohr *R* fest eingesetzt werden kann. Diese Verschraubung ist bei *c* (Mitte der Länge *bd*) derart drehbar befestigt, dass nach rechts und nach links hin eine Bewegung aus der Verticalrichtung um einige Millimeter möglich ist. Das Metallrohr hat 18 mm lichten Durchmesser und 1 mm Wandstärke. Bei *x* ist eine kleine Oeffnung eingebohrt, um beim Eindringen des Rohres in die plastische Thonmasse der Luft Austritt zu gestatten. Der zu prüfende plastische Thon wird, nachdem er gut durchknetet ist, in eine Achtform eingedrückt, wie man solche zur Cementprüfung verwendet. Zu diesem Zweck legt man die Achtform auf eine angefeuchtete Glasplatte, drückt den Thon fest mit dem Ballen der Hand ein und streicht das Ueberstehende mit einer Ziehklinge ab.

Das Rohr *R* wird sodann zunächst bei *c* eingeschraubt und das Laufgewicht *L* so weit verschoben, dass *m* mit dem Nullpunkt der Scala zusammenfällt. Sodann legt man die mit dem zu prüfenden Thon vollgedrückte Achtform auf die Bodenplatte des Apparates so hin, dass das Rohr zunächst bei der Abwärtsbewegung auf den Rand der Achtform an breitester Stellung stossen würde. Man senkt dann den Hebel so weit, dass das Rohr *R* auf den Rand der Achtform aufstösst, lockert die das Rohr *R* festhaltende Schraube und verschiebt den Zapfen des Rohres in der Verschraubung *c* so weit, dass, während das Rohr auf dem Rande der Achtform aufruht, *m* mit dem Nullpunkt der Scala zusammenfällt.

Fig. 12.



In dieser Stellung schraubt man das Rohr *R* sodann fest bei *c* ein. Nun ändert man die Lage der Achtform so weit, dass das Rohr bei verticaler Stellung gerade inmitten einer der Ausbuchtungen der Achtform steht. Es wird auf die Schale ein Gewicht von 1 kg gesetzt und ermittelt, wie weit das Rohr bei dieser Belastung während fünf Minuten in den Thon eindringt.

Wird das Rohr innerhalb dieser Zeit nicht bis zur Unterlagsplatte in die Thonmasse eingedrückt, was einer Ablesung von ca. 22 mm an der Scala entsprechen würde, so ist der Thon für die Belastung von 1000 g noch etwas zu steif. Man entleert die Achtform, vereinigt diesen Thon mit dem grösseren Vorrath, giebt noch eine geringe Menge Wasser hinzu und knetet die Masse gut durch. Darauf wird die Achtform wieder vollgedrückt und die Bestimmung wiederholt. Der Wassergehalt wird so lange geändert (falls er für die Belastung von 1000 g zu hoch ist, steift man den Thon durch Trocknen etwas an), bis die Belastung von 1000 g in fünf Minuten gerade bis auf den Boden der Unterlagsplatte eindringt, wobei der Index des Hebels ungefähr mit 22 mm nach oben zusammenfallen muss. Ist dieser Steifigkeitszustand erreicht, so ermittelt man an einer Probe des Thons den Wassergehalt. Je höher der Wassergehalt ist, um so plastischer ist der Thon.

Die magersten Thone, die in der Ziegelindustrie noch verwendbar sind, zeigen bei dieser Bestimmungsmethode einen Wassergehalt, der bis auf ca. 17 Proc. herabgehen kann (117 g des plastischen Materials reduciren sich auf 100 g im lufttrockenen Zustande). — Die fettesten, sehr plastischen Thone zeigen bei dieser Prüfungsmethode einen Wassergehalt von nahezu 50 Proc. (150 g des plastischen Thones reduciren sich auf 100 g lufttrocken).

Prüfung auf Bindevermögen. Die beste Methode zur Ermittelung des Bindevermögens für gewöhnliche Ziegelthone ist diejenige, welche man auch bei der Prüfung des Cementes anwendet. Man drückt aus dem plastischen Thon in einer Achtform eine Anzahl Probekörper aus, lässt diese langsam trocknen und ermittelt die Zerreissungsfestigkeit im lufttrockenen Zustande. Bei Herstellung der Achtformen verfährt man in folgender Art:

Man drückt zunächst eine Achtform zur Probe mit Thon aus und ermittelt das Gewicht des Inhaltes. Es werden dann von dem grösseren Vorrath Stücke, welche ca. 10 g schwerer sind als der Inhalt der Achtform, zwischen den Händen derart geformt, dass sie der Achtform in Länge und Breite an engster Stelle entsprechen; die Achtform wird gut geölt und auf eine starke, vorher angefeuchtete Glasplatte gelegt, worauf man den Thon mit dem Handballen fest in die Achtform eindrückt und das Ueberstehende entfernt. Ist die Achtform gut geölt, so kann man die geformten Körper bei auf- und abrüttelnder Bewegung der Form leicht auf ein ebenes Brett fallen lassen; haften die Körper fest in der Form (bei sehr fetten Thonen), so lassen sie sich durch einen geringen Druck aus derselben leicht entfernen. Da die Körper beim Trocknen schwinden, muss man den Querschnitt der lufttrockenen Körper nach dem Zerreissen ermitteln und denselben bei Feststellung der Zerreissungsfestigkeit per Quadratcentimeter zu Grunde legen.

Bei sehr fetten Thonen kommt es vor, dass in Folge von Structurfehlern, die beim Formen nicht auszuschliessen sind, eine viel zu geringe Festigkeit ermittelt werden kann.

Um sicher zu gehen, empfiehlt es sich, für fette Thone stets folgende Controlprobe durchzuführen: Ein Quantum des Thones wird im lufttrockenen Zustande gepulvert. Dann werden 300 g dieses Thonpulvers mit dem gleichen Gewicht eines möglichst feinen Sandes vermischt (vergl. S. 45 Bischof's Methode). Das Gemenge wird mit Wasser angemengt, gut durchgeknetet und zu Achtformen verarbeitet, für welche man nach dem Trocknen die Zerreissungsfestigkeit bestimmt. Ist dieselbe höher, wie bei dem für sich allein verformten Material, so ist dies ein Beweis dafür, dass die Zerreissungsfestigkeit bei dem ungemagerten Material in Folge von Structurfehlern nicht genau bestimmbar ist. Für solche Materialien kann man nur die Befunde für die gemagerte Probe zum Vergleich des Bindevermögens heranziehen.

Die Festigkeit des Thons im lufttrockenen Zustande ist eine sehr verschiedene und hängt nicht allein von der Menge an plastischem Antheile ab, sondern vielmehr davon, wie weit die Kittkraft bei den Partikelchen ausgebildet ist, die wir als Thonsubstanz ansprechen. Es giebt Thone, welche einen hohen Wassergehalt aufweisen und demnach einen beträchtlichen Gehalt an plastischen Bestandtheilen haben müssen, während die Zerreissungfestigkeit derselben oft kaum 2 bis 3 kg pro Quadratcentimeter beträgt, wohingegen bei Ziegelerden, die bei gleichem Steifig-

keitszustande kaum 25 Proc. Wasser enthalten und demnach weit magerer sind, die Zerreissungsfestigkeit oft auf 15 kg pro Quadratcentimeter und darüber steigt.

Für die feuerfesten Thone empfiehlt sich die vorher erörterte Methode deshalb nicht, weil die Zerreissungsfestigkeit meist eine sehr geringe ist. Die Körper zerreissen oft schon beim Einspannen. Man müsste den Zerreissapparat in einer leichteren Construction anwenden und statt der Belastung durch Schrotzulauf solche durch Wasserzulauf eintreten lassen, wenn man das Bindevermögen für solche Thone durch die Zerreissungsfestigkeit zahlenmässig zum Ausdruck bringen will.

Bischof's Methode. Diese ermöglicht namentlich für die feuerfesten Thone in bequemer und genauer Weise die vergleichende Ermittelung des Bindevermögens. Der zu prüfende Thon wird pulverisirt und in verschiedenen Verhältnissen mit reinem Sand vermengt, den man dadurch herstellt, dass man reinen Quarzsand durch ein Sieb von 225 Maschen per Quadratcentimeter schlägt. Von dem Durchgefallenen trennt man nochmals die feinsten Theile unter Benutzung eines Siebes von 1296 Maschen pro Quadratcentimeter, mischt dann gleiche Gewichtstheile von diesem feinsten und dem auf dem 1296maschigen Sieb verbliebenen und fügt dem zu prüfenden Thon das Ein-, Zwei- oder Mehrfache dieses Gemisches hinzu, macht letzteres nach gutem Durchmengen durch Wasserzusatz plastisch und formt kleine Cylinder daraus. Diese stellt man, nachdem sie lufttrocken sind, in fester Stellung einem Pinsel gegenüber, welcher an einem rechtwinkelig an einer horizontalen und drehbaren Welle befindlichen Arm befestigt ist. Der Pinsel wird an den lufttrockenen Proben 25 mal, also in 50 Strichen, auf- und abgeführt und als Norm das Erscheinen eines deutlichen Abreibens mit concavem Ansehen der Reibfläche genommen. Je mehr Sand man dem zu prüfenden Thon beimengen muss, um diesen Grad des Abreibens hervorzubringen, um so beträchtlicher ist das Bindevermögen des Thones.

Prüfung auf das Verhalten beim Trocknen. Es ist namentlich für die Ziegelindustrie von Wichtigkeit, festzustellen, wie sich der Thon resp. die Ziegelerde beim Trocknen verhält. Für diese Probe wird ein grösseres Quantum des Materials (ca. 4 bis 5 kg) mit der genügenden Menge Wasser eingeweicht und nach ca. 24 Stunden gut durchgearbeitet. Sind noch undurchweichte Thonknoten in dem Material vorhanden, so lässt man dasselbe (eventuell unter Zuthun von noch etwas Wasser) noch ca. 24 Stunden lang stehen und wiederholt das Durchkneten. Dann formt man in einer gut genässten Holzform oder in einer geölten Metallform eine grössere Zahl kleinerer Probeziegel von ca. 12 cm Länge, ca. 8 cm Breite und ca. 5 cm Höhe, bestimmt das Gewicht dieser Probeziegel, legt je einen auf ein kleines, abgehobeltes Trockenbrett, versieht dieselben mit einer Schwindungsmarke und überdeckt sie mit einem Blechkasten, um Austrocknen zu vermeiden. Darauf setzt man je einen Probestein in einen Trockenschrank, in dem man das

allmälig fortschreitende Trocknen ersehen kann. Ausreichend für diesen Zweck ist ein Blechkasten von etwa 60 cm Länge, 30 cm Breite und 30 cm Höhe, der am vorderen Ende zu öffnen ist, während sich am entgegengesetzten Ende ein Rohr anschliesst, welches mit einem Schornstein in Verbindung steht, dessen Zugwirkung durch einen Schieber resp. eine Klappe regulirt werden kann. Nachdem der Probeziegel sammt Unterlage eingesetzt ist, hängt man vor den geöffneten Blechkasten ein sogenanntes Atmometer, wie es Fig. 13 zeigt. Dieser kleine Apparat besteht aus einem Glasrohr, welches circa 10 mm innere Weite hat und in $^1/_5$ ccm eingetheilt ist. Unten befindet sich ein federnder Draht, durch welchen ein rundes Blatt von dickem Fliesspapier auf die Oeffnung gedrückt werden kann, nachdem das Rohr in umgekehrter Stellung mit Wasser gefüllt ist. Das Fliesspapier muss von solcher Beschaffenheit sein, dass es durch das Wasser zwar stets feucht gehalten wird, ohne dasselbe aber durchtropfen zu lassen; hat man die Höhe des Wasserstandes in der Röhre abgelesen, so öffnet man den Schieber resp. die Klappe zum Trockenschrank derart, dass auf den innen befindlichen Probeziegel eine möglichst forcirte Trockenwirkung ausgeübt wird, etwa so gross, dass aus dem Atmometer in sechs Stunden ca. 2 bis 3 ccm Wasser verdunstet. Während dieser Zeit beobachtet man, ob der Probeziegel bei dieser Einwirkung des Zuges Risse zeigt. Ist dies nicht der Fall, so kann das Material als ein solches bezeichnet werden, das ohne Gefahr im Freien getrocknet werden kann. Zeigt der Probestein dagegen Risse, so setzt man einen zweiten Probestein ein und schliesst den Schieber resp. die Klappe ein wenig, so dass der Schornstein eine geringere Zugkraft auf den Trockenschrank ausübt. Die Wirkung bestimmt man wieder am Atmometer und fährt so fort, bis diejenige Trockenwirkung erreicht ist (ausgedrückt in Cubikcentimetern Wasser, welches während 24 Stunden im Atmometer verdunstet), bei welcher die Probeziegel trocknen, ohne zu reissen. An dem trockenen Probeziegel ermittelt man den Wasserverlust und die eingetretene Trockenschwindung. Je grösser man die Probeziegel anfertigt, um so sicherer ist die Probe.

Fig. 13.



Prüfung auf Porosität. Zuweilen ist es wünschenswerth, die Porosität des Thones im lufttrockenen Zustande festzustellen. Zu diesem Zweck nimmt man eine Flasche mit ca. 3 bis 5 cm weitem Halse, die durch Glasstöpsel verschliessbar ist, und füllt dieselbe auf ca. 10 cm mit Petroleum. In diese Flasche bringt man ein gewogenes Stück des lufttrockenen Thones, lässt ca. 24 Stunden darin verweilen, holt dasselbe nach dieser Zeit mit einer Zange behutsam hervor und bringt es in einer möglichst leichten, weithalsigen und gut verschliessbaren Flasche zur Wägung.

Aus der Gewichtszunahme ergiebt sich die Menge des aufgesaugten Petroleums, aus dem man unter Berücksichtigung seines specifischen Gewichts die aufzunehmende Wassermenge, d. i. die Porosität, berechnen kann.

Prüfung auf das Verhalten beim Brennen. Aus den Resultaten der chemischen Analyse (s. S. 60) kann man bereits mit hinreichender Sicherheit beurtheilen, ob man es mit einem Material zu thun hat, welches zur Gruppe der feuerfesten (sehr thonerdereich und arm an Flussmitteln) gehört, oder ob das Material nicht zur Herstellung feuerfester Waaren verwendet werden kann. Aus der Analyse ergiebt sich schon mit Sicherheit, ob das Material in pyrometrischer Hinsicht zu prüfen ist nach den Gesichtspunkten, die für die gewöhnlichen Ziegelerden maassgebend sind, oder ob eine pyrometrische Prüfung in Bezug auf Feuerfestigkeit am Platze ist.

a) Prüfung gewöhnlicher Ziegelthone. Zur Feststellung der Veränderungen, welche eine Ziegelerde bei den Temperaturen von 900 bis 1100° erleidet, empfiehlt es sich, die Probekörper gleich als Achtformen herzurichten (wie dies bei Besprechung des Bindevermögens [S. 44] angegeben ist), weil man dann gleich in der Lage ist, an ihnen die Festigkeit durch Zerreissen constatiren zu können. — Für den Versuchsofen, welcher gestattet, in einem Brande das Verhalten des zu prüfenden Materials bei verschiedenen Hitzegraden kennen zu lernen, ist folgende Construction zweckmässig: Der Brenncanal, welcher aus gutem feuerfesten Material aufgeführt ist, wird im Querschnitt möglichst gering gehalten (30 bis 40 cm); dagegen giebt man demselben eine Länge von ca. 1,5 bis 2 m. Zwischen Rost und Brennraum bringt man eine gitterartig durchbrochene Platte aus feuerfestem Material an, um die Flamme gleichmässig zu vertheilen. Der Ofen ist mit einem Schornstein in Verbindung zu bringen, welcher einen recht starken Zug auszuüben im Stande ist, der aber auch eine Schiebervorrichtung besitzt, mittelst derer nöthigenfalls der Zug vollständig abgesperrt werden kann. In der vorderen Längswand des Ofens befinden sich Schauöffnungen in Entfernung von je 20 bis 25 cm der Länge des Ofens nach, welche durch Glimmerplatten geschlossen sind und durch welche man die eingesetzten Proben beobachten kann. Eingesetzt werden die Proben durch eine obere, durch eine Chamotteplatte verschliessbare Oeffnung im Brenncanal. Neben den Proben setzt man Pyroskope ein, um jederzeit durch die Schaulöcher constatiren zu können, welche Temperatur im Ofen an den einzelnen Stellen herrscht.

Um das Verhalten einer Ziegelerde beim Brennen in vollem Umfange festzustellen, wie es für die Praxis erforderlich ist, werden folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen sein:

1. Verträgt das Material schnelles Anwärmen, ohne zu springen resp. zu reissen oder muss die Anwärmung eine sehr allmälige sein?

2. Bei welcher Temperatur klinkert das Material und wie weit darf die Klinkerungstemperatur überschritten werden, ohne dass Formänderungen eintreten?

3. Wie stellt sich die Brandfarbe im oxydirenden resp. im reducirenden Feuer für verschiedene Temperaturen?

4. Wie verhält sich das Material gegen langsame und schnelle Abkühlung?

Will man diese Verhältnisse eingehend erforschen, so muss man verschiedene Versuchsbrände durchführen und die Feuerungsart entsprechend variiren.

Bezüglich Beurtheilung des Verhaltens der gewöhnlichen Ziegelthone beim Brennen seien hier noch einige allgemein gültige Regeln angeführt.

Die Sinterung, d. h. eine Abnahme der Porosität, tritt für gewöhnliche Ziegelerden meist erst bei einer Temperatur von über 900° ein. Bei Goldschmelzhitze (1075° C.) sintern die meisten Ziegelthone schon soweit, dass sie vollständig verklinkern. Für viele Ziegelthone ist diese Klinkerung mit einer zu weit gehenden Formveränderung verbunden, weil bei geringer Ueberschreitung der Klinkerungstemperatur die Masse weich wird und sich entweder abplattet oder aufbläht. Es giebt Materialien, bei welchen z. B. vollständige Klinkerung schon bei 1000 bis 1020° eintritt, die aber eine weitgehende Formveränderung erleiden, so wie die Temperatur auf nur 1040 bis 1050° steigt, sie sind daher für die Klinkerung gänzlich ungeeignet. Andererseits giebt es Ziegelthone, welche schon bei ca. 1000° klinkern, aber ohne Formveränderung zu erleiden, eine Hitze von 1100° und darüber ertragen; es sind dies gute Klinkerungsmaterialien. — In Bezug auf Erforderniss einer mehr oder minder langsamen Anwärmung und Abkühlung verhalten sich die Ziegelthone gleichfalls verschieden. Dieses Verhalten ist für die Fabrikation insofern von Wichtigkeit, als danach die Brennzeit und somit die Grösse der Brennöfen für eine bestimmte Jahresproduction zu bemessen ist.

Bezüglich der Brandfarbe, welche man im Versuchsofen ermittelt, ist zu bemerken, dass sie nur einen ungefähren Anhalt bieten kann. Selbst wenn man im Versuchsofen den Brand so leitet, dass eine stark oxydirende Einwirkung der Verbrennungsgase statthat, so kann man doch nie die intensive Brandfarbe erreichen, welche man später beim Grossbetriebe, z. B. im Ringofen, erzielen würde. Im Versuchsofen vollzieht sich das Brennen und Abkühlen in höchstens 24 bis 36 Stunden, während die Waare im Ringofen oft 5 bis 8 Tage in hoher Gluth steht und während dieser Zeit andauernd der stark oxydirenden Einwirkung atmosphärischer Luft in hoch vorgewärmtem Zustande ausgesetzt ist.

b) Prüfung feuerfester Thone. Bei feuerfesten Thonen, die stets ein viel reineres Material repräsentiren, als wir es bei den gewöhnlichen Ziegelthonen vorfinden, kann man das Verhalten in der Hitze besser in Uebereinstimmung mit den Befunden der chemischen Analyse bringen, als dies für gewöhnlichen Ziegelthon der Fall ist.

Die Untersuchungen von Bischof und Richters zeigen unzweifelhaft, dass das Verhalten eines reineren Thons in der Hitze abhängt von seinem Gehalt an Thonerde, Kieselsäure und Flussmitteln und dass von

zwei Thonen derjenige der strengflüssigere ist, welcher sowohl der Kieselsäure als den Flussmitteln gegenüber die grösste Menge Thonerde enthält. Ist das Verhältniss von Thonerde und Flussmitteln in beiden dasselbe, so ist derjenige der strengflüssigere, der am wenigsten Kieselsäure enthält.

Mit Bischof kann man noch einen Schritt weiter gehen und auf Grund der durch die chemische Analyse ermittelten Mengen genannter Körper berechnen a) wieviel Thonerde auf 1 Theil Flussmittel, b) wieviel Kieselsäure auf 1 Theil Thonerde kommt, wodurch man dann zwei Werthe erhält, deren einer a) das Flussmittelverhältniss, der andere b) das Kieselsäureverhältniss darstellt. — Sobald der Thon zu den feuerfesten gehört, ist das letztere von beiden Verhältnissen erfahrungsgemäss das kleinere. Bester Saarauer (Steinkohlen-) Thon enthält auf 19,25 Theile Thonerde 1 Theil Flussmittel und auf 1 Theil Thonerde 1,38 Theile Kieselsäure. — Dividirt man den kleineren Kieselsäurewerth in den grösseren Flussmittelwerth, so resultirt ein Quotient — für genanntes Beispiel $\frac{19,25}{1,38} = 13,95$ — dessen Grösse den pyrometrischen Werth des Thones ausdrückt. Aus Obigem erhellt, dass dieser Quotient sich in demselben Maasse vergrössern oder verringern muss, wie sich die Feuerfestigkeit vergrössert oder verringert. Derselbe steigt bei den besten feuerfesten Thonen auf 14; bei dem Ziegelthon sinkt er bis unter 1.

Bischof glaubte sich zur Aufstellung solcher Feuerfestigkeitsquotienten für die Thone berechtigt, weil dieselben, aus den Analysen der Thone berechnet, in der That mit den vorerst durch die pyrometrische Probe erhaltenen Resultaten übereinstimmten. Sollte durch die Berechnung dieser Feuerfestigkeitsquotienten aus der chemischen Analyse auch die pyrometrische Prüfung noch nicht überflüssig gemacht werden, so giebt sie doch Fingerzeige für die Beurtheilung eines Rohmaterials. Dies gilt ganz besonders für die feuerfesten Thone; dieselben sind durchschnittlich reiner und bestehen der Hauptmenge nach aus der Thonsubstanz (wasserhaltiges Aluminiumsilicat); etwaige geringe Beimischungen verhalten sich im Feuer der Thonsubstanz gleich, d. h. sind wie diese (sofern die Kieselsäure nicht allzu vorherrschend ist) feuerfest. Wird die Hitze beim Brande mehr und mehr gesteigert und tritt schliesslich eine Erweichung dieser Thone ein, so betheiligen sich alle Gemengtheile ziemlich gleichmässig daran und bilden mit einander neue chemische Verbindungen. Diese gleichartige physikalische Beschaffenheit der Thongemengtheile gestattet aus der chemischen Analyse des Materials Schlüsse auf dessen Verhalten im Feuer zu ziehen. Anders steht es mit den unreinen, nicht feuerfesten Thonen (z. B. den Ziegelthonen). Zwar verdanken auch sie ihre Plasticität der Thonsubstanz, aber deren Menge ist durchschnittlich so gering, dass der Gehalt an den anderen, in ihren physikalischen Eigenschaften abweichenden Bestandtheilen (Sand, Schluft) der weit grössere ist. Das Verhalten der Componenten dieses Gemisches im Feuer ist aber ein total verschiedenes. Bei gewisser, nicht

hoch liegender Temperatur tritt bereits eine Erweichung, eine Frittung leicht schmelzbarer Gemengtheile und deren chemische Verbindung ein, während die Thonsubstanz und auch der Sand noch völlig indifferent bleiben und sich an den chemischen Actionen nicht betheiligen. Hieraus ist ersichtlich, dass aus der chemischen Pauschanalyse dieser Thone gezogene Schlüsse auf den pyrometrischen Werth, oder dass berechnete pyrometrische Quotienten sehr unsicher und unzuverlässig ausfallen müssen. In der That wird also hier die von Bischof[1]) erschlossene Gesetzmässigkeit in Bezug auf Gehalt an Thonsubstanz, Kieselsäure und Flussmitteln und sich daraus ergebende Feuerbeständigkeit mit Vorsicht anzuwenden sein und die chemische Analyse unbedingt von pyrometrischen Untersuchungen begleitet sein müssen.

Die pyrometrische Prüfung der feuerfesten Thone ist einerseits eine practische, andererseits eine mehr wissenschaftliche.

α) Empirische Prüfung auf Feuerfestigkeit. In den Fabriken für feuerfeste Producte wird folgendes Verfahren angewandt. Ein Stück lufttrockenen Thones wird in 2 Theile getheilt. Die eine Hälfte brennt man, zerkleinert dann beide Theile für sich, vermischt sie innig durch Durcheinanderreiben, feuchtet das Gemenge an und formt daraus eine Anzahl Probekörper, die man nach dem Trocknen in Probieröfen längere Zeit einem heftigen Schmiedefeuer aussetzt und zwar in offenen und in geschlossenen Thongefässen. Die gebrannten Probestücke zeigen mehr oder weniger eine wohlerhaltene Form, einen reinen Bruch ohne Glanz, ohne Verglasung, noch sonst deutliche Anzeichen einer Erweichung oder Sinterung. In je höherem Grade die ebengenannten Eigenschaften auftreten, um so feuerbeständiger ist der Thon.

Hierbei ist die möglichste Innehaltung eines bestimmten Temperaturgrades angezeigt, weil sonst die Resultate wenig zuverlässig ausfallen; gewöhnlich wird die Temperatur des Porcellanfeuers im Vollbrande bei den Versuchen vorausgesetzt. Hat man ein trockenes Thonpulver in einem Tiegel dieser Hitze ausgesetzt und ist die Masse nachher noch zwischen den Fingern zerreiblich, so gilt der betreffende Thon als unbedingt feuerfest. Ist das Pulver zu einem compacten, zwischen den Fingern nicht mehr zerreiblichen Körper zusammengesintert, so ist der Thon zwar noch feuerfest, jedoch in geringerem Grade. Ist die Masse soweit zusammengesintert, dass sie auf dem Bruche schmelzartig glänzend oder gar glasig verschlackt erscheint, so ist der Thon nicht feuerfest.

Bei diesen Brennproben wird auch auf regelmässiges Schwinden gesehen, wozu scharfkantige Proben in Form kleiner Tetraëder dienen, die nicht reissen, noch sich verziehen oder werfen dürfen. Ausserdem beobachtet man noch, in welcher Weise aus der Feuerung herrührende Stoffe (Flugasche etc.) auf die Thonmasse einwirken und stellt, je nach dem Befunde, Proben in grösserem Maassstabe an.

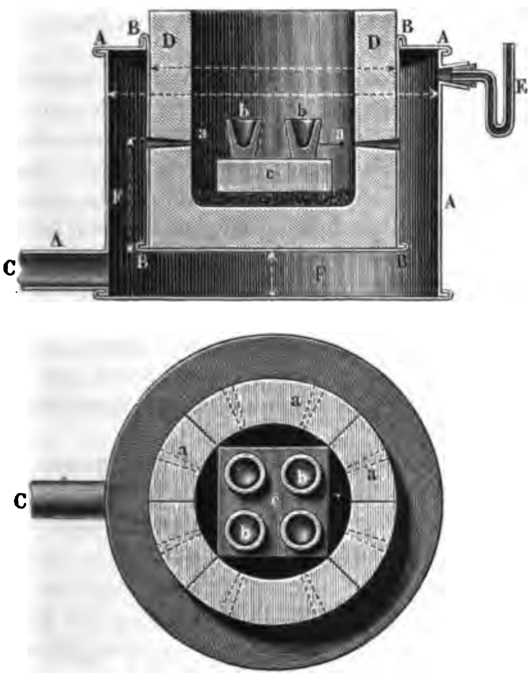
[1]) Bischof, Die feuerfesten Thone, S. 82.

Für die Beurtheilung der practischen Brauchbarkeit eines feuerfesten Thones ist nach Bischof auch sein Verhalten bei geringeren Hitzegraden von Wichtigkeit, weil derjenige Thon, welchen man zur Chamotteerzeugung vorher brennt, meist einer nicht sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird. Brennt ein feuerfester Thon sich schon in geringerer Temperatur möglichst dicht, so wird die daraus hergestellte Chamottemasse der Flugasche oder den flussbildenden Agentien mehr Widerstand entgegensetzen, als eine stark poröse, und um so leichter ist daraus die so wünschenswerthe, scharfkantige Chamotte herzustellen. Je mehr ein feuerfester Thon schon in geringerer Hitze seine Maximalschwindung erreicht, um so geeigneter ist er, weil dann das Nachschwinden der feuerfesten Steine auf ein Minimum beschränkt wird.

Fig. 14.



Fig. 15.



β) Pyrometrische Prüfung nach C. Otto[1]). Man formt aus dem zu prüfenden Thon je zwei Steine von 12 : 7 : 4,5 cm Ausdehnung und zwar aus einer Mischung von zur Hälfte ungebranntem, zur Hälfte gebranntem Thon. Diese beiden Steine werden auf eine etwa 7 cm hohe quadratische Unterlage aus feuerfestem Material gelegt und zwar so, dass zwei diagonale Ecken (Fig. 14) sich berühren (*a a*). An die wechselweise leeren Stellen (*b b*) kommen dann zwei Steine gleicher Grösse aus demjenigen Thon, mit welchem man den ersteren vergleichen will. Diese vier Probesteine werden nun der Hitze eines Sefström'schen Gebläseofens ausgesetzt. Derselbe (Fig. 15) hat 30 cm Weite und 54 cm Höhe, ist mit acht schmiedeeisernen Düsen *a* von je 1 cm Weite versehen, die gleichmässig in der Peripherie vertheilt sind und 10 cm über der Sohle einmünden.

[1]) Dingl. pol. Journ. **163**, 193.

Die Düsen werden durch ein gemeinsames Gebläse (*c*) mit Luft gespeist, welche mit einer Pressung von 15 mm Quecksilber (durch Manometer *E* gemessen) einströmt.

In diesen Ofen werden die vier Probesteine eingesetzt und mit Holzkohlen bedeckt; der Raum zwischen Düsen und Probesteinen wird mit wallnussgrossen Coksstücken beschickt und nun wird unter Anlassen des Gebläses so lange erhitzt, bis einer der Thone schmilzt. Nach dem Erkalten ersieht man, welcher der Thone der strengflüssigere ist.

Die beiden Probesteine müssen hierbei gleicherweise von der Hitze angegriffen sein; ist dies nicht der Fall, so war die Hitze in Folge Verstopfung von Düsen oder in Folge ungleichmässiger Verbrennung ungleich und der Versuch ist zu wiederholen.

Bei dieser Probe sind für Thone, welche zu Kesselfeuerungen brauchbar sein sollen, bei einer Windpressung von 7,5 mm zwei Stunden, bei einer Windpressung von 15 mm 1 Stunde erforderlich, von dem Zeitpunkte an gerechnet, wo die Rothgluth beginnt.

Die Probe ist leicht ausführbar, schliesst sich auch der practischen Verwendung des Materials unmittelbar an, aber sie lässt doch nur die vergleichsweise Beurtheilung von zwei Materialien zu, während eine übersichtliche Einordnung verschiedener Materialien nicht möglich ist. Auch wird die Beurtheilung unter Umständen höchst schwierig, da genaue Kennzeichen, die allein eine genaue Beurtheilung möglich machen, häufig nicht eintreten. Grössere pyrometrische Verschiedenheiten treten bei dieser Probe hervor, wohingegen kleinere Abweichungen verschwinden.

γ) Indirecte pyrometrische Prüfung nach Bischof und Richters. Zur zuverlässigen Beurtheilung der Feuerfestigkeit eines Thones bedarf es bestimmter, hoher, leicht controlirbarer Temperaturen, denen man die Proben so lange aussetzt, bis gewisse Erscheinungen der Veränderung eintreten.

Da die Feuerbeständigkeit der Thone immerhin eine grosse ist, bedarf man zur Temperaturbestimmung Körper von bekannten, relativ hohen Schmelzpunkten. Gegenwärtig benutzt man hierzu nach dem Vorgange Bischof's, Otto's und Richters' allgemein

die Gussstahl-
die Schmiedeeisen- } Schmelzhitze.
die Platin-

Die Untersuchung stellt dann zunächst allgemein fest, ob der Thon oder ein Gemenge desselben mit bestimmten Zusätzen bei einer jener Temperaturen (darunter resp. darüber) schmelzbar bezw. ob derselbe feuerfest ist.

Die gleichmässige Erhitzung während einer bestimmten Zeit und durch die ganze Masse ist nicht ohne Schwierigkeit und setzt einen Schmelzapparat voraus, der eine genaue Ueberwachung und Regelung aller Verbrennungsvorgänge, unbeschadet für die eigentliche Beobachtung, zulässt. Dies ist der Fall bei den Gebläseöfen von Sefström und von Deville, die man gegenwärtig dazu gebraucht.

Die Kennzeichen der beginnenden oder eingetretenen Schmelzung sind von ganz besonderer Bedeutung. Bei homogenen, schmelzbaren Körpern, z. B. Metallen oder chemischen Verbindungen, lässt sich die Verflüssigung leicht und scharf durch das Auge ermitteln; sie tritt unter Voraussetzung gleichmässiger Hitze im bestimmten Zeitpunkte und mit scharf beobachtbaren Kennzeichen auf. Anders bei den Thonen, die nicht homogen sind und aus einem Gemisch von Körpern resp. Stoffen bestehen, die bei sehr verschiedenen Temperaturen schmelzen. Die Kennzeichen der beginnenden und fortschreitenden Verflüssigung sind unbestimmte. Der eine Thon giebt bei Erweichung eine glasige Rinde, schwillt in Folge entstehender innerer Hohlräume auf; der andere zerfliesst zu einem Glase oder zu einem glänzenden Email, welches meist noch durch einen Gehalt an Metalloxyden gefärbt ist; der dritte giebt eine aufgeblähte, blasige, gefärbte, schlackenartige Masse u. s. w. Die Kennzeichen sind also ungemein schwankend und je nachdem man den Schwerpunkt auf das eine oder das andere legt, muss die Schlussfolgerung zu ganz verschiedenen Urtheilen über die Feuerfestigkeit des vorliegenden Materials führen. Es ist Bischof's Verdienst, dass er diese Unsicherheiten durch Einführung ganz bestimmter Unterscheidungszeichen zu beseitigen suchte. Er benutzt zur Kennzeichnung der Schmelzung den Bruch der erhitzten Thonproben und vergleicht diesen mit dem Bruche des Porcellans oder der Fayence. Die Bruchfläche des Porcellans erscheint halbglasig, wasserdicht, an der Zunge weder klebend noch wasseransaugend; diejenige der Fayence zeigt nichts von Verglasung, ist an der feuchten Lippe anhängend und wasseransaugend. Bringt man mittelst einer Feder einen Tropfen Tinte auf die Bruchfläche des Porcellans, so bleibt derselbe scharf markirt darauf stehen, während er von der Bruchfläche der Fayence sofort aufgesaugt wird. Diese Probe gestattet zuverlässig zu erkennen, ob der fragliche Thon nach dem Glühen bei einer bestimmten Temperatur Zeichen beginnender Schmelzung aufweist oder nicht.

Da die Untersuchung häufig nur constatiren will, ob der fragliche Thon leichter oder schwerer schmelzbar als ein anderer für bestimmte Zwecke als brauchbar erkannter (Normalthon) ist, so wird derselbe vielfach gleichzeitig mit dem Normalthon einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, um dann das Aussehen der Proben direct mit einander vergleichen zu können.

Diesen indirecten Weg der Untersuchung haben Richters und Bischof mit Erfolg betreten. Dieselben gehen von einem bestimmten Thone (Normalthon) von grosser Feuerfestigkeit aus und verändern nun den fraglichen Thon durch Zusätze verschiedener Quantität derart in seinem Verhalten im Feuer, dass derselbe für einen bestimmten Hitzegrad ein dem Normalthon gleiches Verhalten zeigt. Aus der Menge des Zusatzes ergiebt sich, bezogen auf den Normalthon, die Feuerfestigkeit des zu prüfenden Thones in einer bestimmten Zahl. Als Zusatz wandte Richters Thonerde an, während Bischof früher Kieselsäure angewandt hat und gegenwärtig ein Gemisch von Kieselsäure und Thonerde benutzt.

[1. Thonerdemethode nach Richters[1]).] Diese Methode ist besonders zur Prüfung solcher Thone geeignet, die ohne bedeutende Feuerfestigkeit sind und bereits in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens Zeichen der Schmelzung erkennen lassen. Als Zusatz dient Thonerde, durch welche sich jeder Thon für einen gewissen, selbst hohen Hitzegrad unschmelzbar machen lässt. Selbstverständlich erfordert ein leichtflüssiger Thon grössere, ein strengflüssiger geringere Mengen Thonerde. Schon ein zehnprocentiger Zusatz von Thonerde erhöht die Feuerbeständigkeit eines Thones bedeutend.

Diese Methode besteht in der Ermittelung derjenigen Menge Thonerde, welche einem Thone zuzusetzen ist, damit derselbe während zweistündiger intensiver Weissgluth (Schmiedeeisenschmelzhitze) ein ganz bestimmtes Verhalten, nämlich Glasirung (also weder Sinterung noch starke glänzende Flussrinde) zeigt. Die Temperatur bemisst man darnach, dass eine gleichzeitig mit dem Gemische geglühte Controlprobe ein gleiches, schwach glasirtes Aussehen zeigt. Diese Controlprobe besteht aus einem Gemenge von weissem Saarauer Thon No. 3 mit 0,2 seines Gewichtes von Thonerde. Die Zusammensetzung dieses Thones von Saarau bei Schweidnitz (Schlesien) ist:

Kieselsäure	19,99	Proc.
Thonerde	47,31	„
Eisenoxyd	0,56	„
Kali	0,46	„
Glühverlust	31,54	„

Hat man einen Thon, welcher bei dieser Hitze unglasirt bleibt, d. h. ist seine Feuerbeständigkeit an sich schon eine bedeutende, so wird ihm Kieselsäure von 10 Proc. zu 10 Proc. steigend so lange hinzugegeben, bis Glasirung der Probe eintritt.

Bei Ausführung der Probe wird aus dem zu prüfenden Thone ein 2 cm langes und 4 mm starkes dreiseitiges Prisma (etwa 1 g schwer) geformt und dieses mit *o* bezeichnet. Dann vermischt man je 1 g des Thones mit 0,1, 0,2 etc. bis 1 g reiner Thonerde und ferner je 1 g desselben mit 0,1, 0,2 etc. bis 1 g reinem Quarzpulver, formt aus dem Gemische Prismen von vorgenannter Grösse und bezeichnet diese, entsprechend dem Zusatz von Thonerde resp. Quarz, mit den Nummern 1 bis 10.

(Selbstverständlich kann man sich die eine oder die andere dieser Mischungen sparen, wenn man sich durch eine Vorprobe überzeugt, ob der Thon gegenüber dem Controlthon leichter oder schwerer schmelzbar ist.)

Die für die Proben gebrauchte Thonerde stellt man sich aus Kryolith, die Kieselsäure aus Bergkrystall her.

Die numerirten Prismen bringt man nun in 54 mm weite und ebenso tiefe Tiegel von bestem, feuerfestem Thon mit 6 mm starken Wandungen,

[1]) Dingl. pol. Journ. 1869, S. 59.

welche auf Chamottestücken in einen 62 cm hohen und 43 cm weiten Windofen, der mit einem Schornstein communicirt, eingesetzt und erhitzt werden. (Jn einem solchen Ofen kann man mit Anwendung von 50 kg Coks 100 g Schmiedeeisen in zwei Stunden zu einem compacten Regulus schmelzen.)

Nach zweistündiger Erhitzung lässt man den Ofen erkalten, nimmt die Tiegel heraus und besichtigt die Proben. Um die Feuerfestigkeit des Thones durch eine Zahl ausdrücken zu können, bezeichnet Richters jeden Thon, der eines Quarzzusatzes bedurfte, mit dem Zeichen +, dagegen jeden, der einen Thonerdezusatz erforderte, mit dem Zeichen —; glasirt der fragliche Thon sich ohne Zusatz, so erhält er das Zeichen $\pm$. Den genannten Zeichen werden die betreffenden Zahlen beigefügt, welche ergeben, wieviel Zusatz der fragliche Thon gebraucht hat, um ein der vorher erwähnten Controlprobe ähnliches Verhalten zu zeigen.

[2. Thonerde-Kieselsäure-Methode nach Bischof[1]).] Nach Bischof leidet die Methode von Richters daran, dass schon ein Thonerdezusatz von 10 Proc. eine bedeutende Aenderung in der Schmelzbarkeit eines Thones erzeugen kann, wobei sich natürlich die Messscala sehr verengt und relativ grosse Fehlerquellen möglich sind. Auch muss zur Erzielung eines zuverlässigen Resultates der vorausgesetzte Temperaturgrad genau innegehalten werden. Bischof glaubt die Fehler dieser, sowie der früher von ihm angewandten Kieselsäure-Methode dadurch zu vermeiden, dass er ein Gemisch von gleichen Theilen reiner Kieselsäure und Thonerde als Zusatz (Normalgemenge) benutzt.

Die Kieselsäure stellt man durch Ausfällen von Wasserglas mit Salzsäure dar. Der Niederschlag ist sehr sorgfältig auszuwaschen, bis er bei Behandlung mit Flussäure keinen Rückstand hinterlässt. Er muss Schmiedeeisen-, ja fast Platinschmelzhitze ertragen und dabei so locker bleiben, dass er sich mit dem Fingernagel abschaben lässt.

Die Thonerde wird durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer Lösung von Ammoniakalaun erhalten; der Niederschlag wird gut ausgewaschen. Auch Kryoliththonerde ist anwendbar, wenn man sie zerreibt, siebt, stark glüht, dann mit destillirtem Wasser und Salzsäure so lange behandelt, bis sie nicht mehr aufbraust. Der sauer reagirende Rückstand von Thonerde wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen und darf bei anzustellenden Proben keine Spur von Kieselsäure, Eisen, alkalischen Erden und Alkalien zeigen; beim heftigen Glühen muss er porös bleiben.

Beide Stoffe werden vor ihrer Anwendung unter allmäliger Steigerung der Temperatur in halbgefüllten, gut geschlossenen Tiegeln stark geglüht. Nach dem Erkalten werden gleiche Gewichtstheile abgewogen, innig mit einander verrieben, mit Wasser angemacht, gehörig durchgeknetet, in kleine Parthien zerrissen, getrocknet und wieder verrieben. Das so erhaltene Pulver glüht man und bewahrt es in einer mit eingeriebenem Stöpsel gut verschliessbaren Flasche auf. Es erweicht selbst bei Platinschmelzhitze nicht und ist feuerbeständiger als die besten Thone.

[1]) Dingl. pol. J. 1870, 170, 268. — C. Bischof, Die feuerfesten Thone, S. 47.

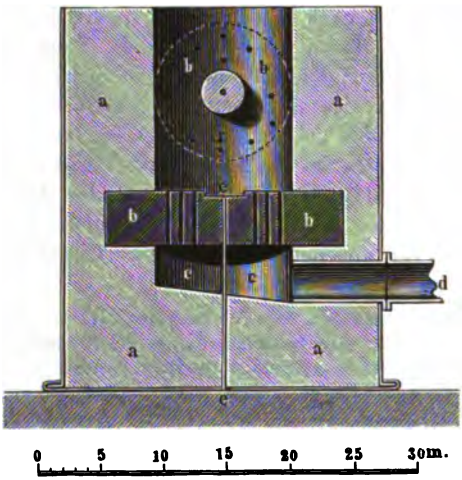
Bei Schmiedeeisenschmelzhitze bildet es eine erdige, lose, leicht Wasser ansaugende Masse.

Setzt man von diesem Normalgemenge irgend einem Thone hinzu, so wird dieser schwerer schmelzbar, und man bedarf, um einen angenommenen Grad der Schmelzbarkeit für eine constante Temperatur zu erreichen, von dem Gemenge um so mehr, je leichtflüssiger der Thon ist.

Thone, die nach der Glühprobe porös und wasseraufsaugend bleiben, sind unschmelzbar; porcellanartig verdichtete, nicht mehr Wasser ansaugende hingegen schmelzbar.

Die Probe wird nach Bischof folgenderart angestellt. Man nimmt 1 g des zu prüfenden Thones, zerreibt ihn innig im Achatmörser, glüht ihn etwa 10 Minuten lang, kühlt im Exsiccator ab und wägt mehrere Portionen von 0,1 g ab. Darauf setzt man zu einer Portion 0,1 g, zur zweiten 0,2 g und so weiter bis 1 g Normalgemenge hinzu, vermischt innigst und formt aus den Mustern 6 mm lange, ca. 4 mm dicke, kantige Prismen, die man nach der Menge des Zusatzes zeichnet. Diese Proben werden scharf getrocknet und dann in einem Deville'schen Ofen auf einem 5 cm hohen Untersatz einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher ein runder 3,5 mm starker Eisendraht abschmilzt. Zur Erzeugung dieser Temperatur dient Deville's Ofen mit Doppelgebläse, bei dem der Wind bei 1 bis 2 mm Druck unter dem Rost einströmt, auf welchem der mit dem Fuss versehene Tiegel steht.

Fig. 16.



Deville's Ofen (Fig. 16) besteht aus einem Blechcylinder von 30 cm Höhe und 25 cm Durchmesser, welcher mit einer 7 cm starken Chamottemasse *a* ausgefüttert ist. Der Rost (in der Figur bei *bb* im Querschnitt eingezeichnet) wird von einer 3,5 cm dicken Eisenplatte gebildet, die 13,5 cm über dem Boden liegt und von 15 Canälen durchbohrt ist. In der Mitte derselben befindet sich eine kreisförmige Vertiefung von 4,5 cm Durchmesser, zur Aufnahme des 5 cm hohen Untersatzes, auf welchen der Tiegel mit den Proben zu stehen kommt. Die Luft wird durch ein Doppelgebläse bei *d* eingeführt, gelangt in die Windkammer *cc* und vertheilt sich in die Rostlöcher. Die Windpressung beträgt 1 bis 2 mm Quecksilber.

Der Untersatz erhält genau in seiner Längenaxe bei *e* eine Durchbohrung, durch welche der Probedraht gesteckt wird, der freibleibende Raum wird mit Thon verschmiert. Das umgebogene Ende des Drahtes liegt in der Thonmasse, während das zweite Ende durch eine beiderseitig geschlossene Metallröhre nach aussen läuft und hier ein $^1/_3$ kg schweres Gewicht trägt; das Herabfallen des letzteren bewegt eine Glocke und zeigt darauf das Abschmelzen des Drahtes an. Diese Einrichtung gestattet, den Temperaturgrad genau einzuhalten, auch die Hitzezone stets auf den Theil des Ofens, wo der Tiegel steht, zu verlegen. Zur Beseitigung jeden Zweifels giebt man stets Controlproben des Normalthones vermischt mit dem Normalgemenge in den Tiegel.

Der Probetiegel ist 4,5 cm hoch, oben 3,75 cm, unten 2 cm weit, seine Wandung 0,5 cm dick; der Untersatz ist 5 cm hoch, unten 4,5 cm, oben 2,5 cm breit. Die Probecylinder werden in ein ebenso gearbeitetes offenes, ausgeglühtes Tiegelchen eingelegt und mit diesem eingesetzt. Der zur Herstellung der Schmelztiegel, des Untersatzes etc. verwendete Thon muss selbstverständlich bei Schmiedeeisenschmelzhitze nicht schmelzbar sein.

Das Feuer schürt man mit gleich grossen Koksstücken. Nimmt man nach Bischof den Garnkirker Thon als Normalthon, und die Mischung von 1 Gewichtstheil desselben mit 1 Gewichtstheil des Normalgemenges als „Normalsatz" und oberste Stufe der Feuerbeständigkeitsscala der Thone, und setzt hiervon stets eine Controlprobe bei, so lässt sich das Verhalten der anderen, feuerfesten Thone nach diesem Massstabe scharf und deutlich feststellen, auch ihre Strengflüssigkeit in Procenten ausdrücken und somit eine Classificirung der Thone ermöglichen.

Bischof setzt nun die Strengflüssigkeit des Normalsatzes, d. i. 1 Theil Garnkirker Thon und 1 Theil Normalgemenge bei Schmiedeeisenschmelzhitze = 100. Er multiplicirt jedes Vielfache des Normalgemenges, welches dem Thon zuzusetzen war, um ein dem Normalsatze gleiches Verhalten hervorzurufen, mit 10 und subtrahirt das Product von 100; der verbleibende Rest drückt die Feuerbeständigkeit in Procenten aus.

Beispiel: Musste man zu 1 g des fraglichen Thones 3 g des Normalgemenges geben, damit dieses bei Schmiedeeisenschmelzhitze mit dem Normalthon gleiches Verhalten zeige, so ist seine Strengflüssigkeit = 100 — 3.10 = 70 Procent.

Auf Grund dieser Thatsachen und seiner Versuche unterscheidet Bischof 7 Classen der feuerfesten Thone und charakterisirt dieselben folgendermaassen:

I. Classe. Steinkohlenthone. Schieferthone der Steinkohlenformation, kohlehaltig und von geringem Bindevermögen. Sie zeigen den höchsten Grad der Feuerbeständigkeit und sind darum von hohem Werth für pyrotechnische Zwecke, namentlich für Gussstahlfabriken, für Kernschächte etc. Strengflüssigkeit = 100 Procent.

Ausgezeichnet ist namentlich: Schieferthon von Garnkirk (bei Glasgow, Schottland auftretend), wechselgelagert mit Steinkohlenflötzen, Kohleneisenstein und Kohlensandstein, 1 bis 2 m mächtig, durch Bergbau gefördert, auf Halden von 5 bis 6 m Höhe geworfen und 2 bis 3 Jahre gewittert, um seine Qualität zu erhöhen. Die Farbe ist schieferblaugrau, zerkleinert bildet er ein feines, körniges Pulver; in Wasser zerfällt er nicht und zischt auch nicht; beim Glühen schwärzt er sich und brennt sich dann gelblich weiss. Für sich der annähernden Schmiedeeisenschmelzhitze unterworfen, zeigt er keine Formveränderung und innerlich, sowie äusserlich mattes Aussehen; er ist ritzbar, an der Zunge wenig anhaftend. Bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er ein wenig, aber ohne Abrundung zu zeigen. Mit dem Normalgemenge dieser Hitze ausgesetzt, zeigt er kein Anzeichen der Schmelzung, sondern bleibt vollkommen erdig.

Dem Garnkirker Thon stehen sehr nahe die Thone von Gartscherik und von Cowen, der Wales I und der Derby-Thon; hieran reihen sich die besten Thone von Stourbridge, die schwedischen Thone, ein Thon aus den Steinkohlengruben bei Saarbrücken und bei Waldenburg, letzterer steht pyrometrisch am höchsten.

II. Classe. Kaoline. Eigentliche Kaoline, d. h. solche auf primärer Lagerstätte. Feuerbeständigkeit des geschlämmten Kaolins 70 bis 60 Procent; magere Thone zur Porcellanfabrikation etc. gebraucht.

Repräsentant: Die geschlämmte Porcellanerde von Zettlitz (Dorf, $^3/_4$ Stunden nördlich von Carlsbad in Böhmen), aus Granit entstanden, grauweiss. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze und für sich schwindet Zettlitzer Porcellanerde stark, bleibt aber äusserlich ohne Glanz, obgleich der Bruch porcellanartig und völlig dicht wird. Bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze ohne bemerkbare Veränderung; bei letzterer und mit dem Normalgemenge vermischt, bei zweifachem Zusatz noch porcellanartig, bei drei- bis vierfachem wasseransaugend.

III. Classe. Gruppe 1. Kieselreich, rein aber wenig bindend. Repräsentant: Thon von Saarau bei Königszelt in Schlesien. 300 bis 400 Morgen grosses Lager, Mächtigkeit 12 bis 45 m, wahrscheinlich aus Granit entstanden, auf dem er lagert. Farbe weiss, Stich ins Graue. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze und für sich schwindet er wenig, äusserlich glasirt, innerlich körnig, wenig glänzend; bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze glasirt er stärker. Beim Glühen mit Normalgemenge werden Proben mit dem ein- bis vierfachen Zusatz porcellanartig, mit dem fünffachen wasseransaugend. Strengflüssigkeit zwischen 60 bis 50 (näher 50) Procent. Hierher gehören auch die Rohkaoline (mit geringem Flussmittelgehalt), wie sie zu Kapseln für die Porcellanfabrikation, zum Bau von Puddel- und Schweissöfen Anwendung finden. Sie verdienen immer noch das Prädicat: sehr feuerbeständig.

Gruppe 2. Fette, feuerfeste Thone mit hohem Bindevermögen. Repräsentant: Die belgischen Thone, auftretend im Steinkohlengebirge (Uebergangskalk) von Andennes bei Namur, schieferfarbig. Beste Sorte die von Strud-Maiseroul.

Annähernde Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht den Thon unter Abrundung der Kanten; Masse äusserlich zusammenhängend, wirkliche Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht ihn stärker. Mit ein- bis vierfachem Zusatz von Normalgemenge porcellanartig dicht, bei fünffachem Zusatz erdig. Strengflüssigkeit zwischen 50 bis 60 Procent, d. h. etwas höher als bei dem Saarauer Thon. Anwendung zu: Zinkmuffeln, Gasretorten, Glashäfen.

IV. Classe. Fette Thone von hohem Bindevermögen und hoher Strengflüssigkeit. (Obwohl diese Classe mit Classe III, Gruppe 2 übereinstimmt, zählt Bischof sie in eine besondere Classe.)

Repräsentant: Thon von Mühlheim a. Rh. Schon bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweichend, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze stärker erweichend. Bei ein- bis fünffachem Zusatz von Normalgemenge wird er porcellanartig, bei sechsfachem erdig. Strengflüssigkeit etwa 45 Procent. Dient als Ersatz der belgischen Thone.

V. Classe. Kaolinartige Thone von secundärer Lagerstätte. Bedeutendes Bindevermögen. Benützt für Glashäfen etc. Repräsentant: Grünstädter Thon (Hafnererde), Grünstädt, Hettenleidelheim, Rheinpfalz; aus Porphyr entstanden. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht und glasirt er bereits, bei wirklicher erweicht er stärker. Wird erst mit dem siebenfachen Versatz von Normalgemenge wasseransaugend, daher Strengflüssigkeit gleich 30 Procent.

VI. Classe. Mittelmässige Braunkohlenthone. Dieselben besitzen hohes Bindevermögen und billigen Preis. Die Strengflüssigkeit ist nur gering. Sie werden namentlich zur Fabrikation feuerfester Steine verwendet. Repräsentant: Hessischer Thon von Mönchsberg. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze erweicht er, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze bildet er eine blasighöhlige Schlacke. Mit Normalgemenge wird er im ein- bis siebenfachen Verhältniss porcellanartig, im achtfachen porös. Strengflüssigkeit demnach 20 Procent.

VII. Classe. Gewöhnliche Braunkohlenthone. Ueberall auftretend, wo die Braunkohlenformation auftritt; ausgezeichnet durch bedeutendes Bindevermögen, benutzt zu feuerfesten Steinen. Repräsentant: Thon von Niederpleis a. Sieg. Bei annähernder Schmiedeeisenschmelzhitze schmilzt er zu Email, bei wirklicher Schmiedeeisenschmelzhitze schmilzt er vollständig. Mit Normalgemenge wird er bei ein- bis siebenfachem Versatz porcellanartig, bei acht- bis neunfachem wasseransaugend. Strengflüssigkeit 10 bis 15 Procent.

In Bezug auf die Glühproben empfiehlt Bischof noch, zur vorläufigen Einreihung eines unbekannten Thones in eine der aufgeführten

Classen, eine kleine Probe desselben gleichzeitig mit Proben von Normalthonen den verschiedenen Hitzegraden auszusetzen. Die Veränderungen dieser Probe deuten schon die Classe an, in welche er gehört; erst dann schreitet man zur näheren Untersuchung in oben angedeudeter Weise. Zu genauerer vorläufiger Ermittelung kann man ausser dem (aus 1 Theil Kieselsäure und 1 Theil Thonerde bestehenden) Normalgemenge noch ein zweites aus 1,2 Gewthl. Kieselsäure und 1 Gewthl. Thonerde, sowie ein drittes aus 1,4 Kieselsäure zu 1 Thonerde verwenden und den fraglichen Thon in verschiedenen Verhältnissen hiermit mischen. Bei leichter schmelzbarem Thon wird unter Anwendung des weniger sauren Gemenges und bedeutender Hitze der porcellanartige Bruch eher zum Vorschein kommen, als bei schwer schmelzbarem [1]).

Die chemische Zusammensetzung vorgenannter sieben Classen von Thonen drückt Bischof in ihren Repräsentanten durch folgende Formeln aus, die wir übersichtlich unter einander stellen [2]):

I. Cl.	Garnkirkthon	16,39 (Al_2O_3, 2,01 SiO_2) + RO
	Saarauer Thon I (ausgesucht) . .	19,25 (Al_2O_3, 1,38 SiO_2) + RO
II. Cl.	Geschlämmter Kaolin v. Zettlitz	12,82 (Al_2O_3, 1,35 SiO_2) + RO
III. Cl.	Thon von Saarau III	14,15 (Al_2O_3, 5,01 SiO_2) + RO
	Bester belgischer Thon	6,86 (Al_2O_3, 1,63 SiO_2) + RO
IV. Cl.	Thon von Mühlheim	5,96 (Al_2O_3, 1,51 SiO_2) + RO
V. Cl.	Grünstädter Thon	3,65 (Al_2O_3, 1,54 SiO_2) + RO
VI. Cl.	Thon von Oberkaufungen . . .	4,41 (Al_2O_3, 2,37 SiO_2) + RO
VII. Cl.	Thon von Niederpleis.	3,89 (Al_2O_3, 2,37 SiO_2) + RO

Chemische Analyse. Aus den Befunden der chemischen Analyse kann man in gewissen Grenzen zulässige Schlussfolgerungen bezüglich der Brandfarbe und der Schmelzbarkeit resp. der Feuerfestigkeit ziehen. Wie weit letzteres zulässig ist, haben wir bereits erörtert (Seite 47).

Nach Seger ist bei den kalkfreien resp. kalkarmen Thonen die Brandfarbe bei einem Verhältniss des Eisenoxydes zur Thonerde von ca. 1 : 15 und darüber weiss; bei einem Verhältniss von 1 : ca. 10 und darüber hellgelb, bei einem Verhältniss von 1 : ca. 5 dunkelgelb und bei einem solchen von 1 : 2 bis 3 roth.

Bei den kalkhaltigen Thonen ist die Brandfarbe noch als roth anzunehmen, wenn der Gehalt von Eisenoxyd : Kalkerde 1 : 1,5 und darunter beträgt. Steigt das Verhältnis über 1 : 1,5, so wird die Brandfarbe eine mehr oder weniger intensiv gelbe, je nach der Höhe der Brenntemperatur. Bei geringer Brenntemperatur (bis ca. 850°) zeigen selbst Thone bei einem Verhältniss von 1 Eisenoxyd zu 1,5 Kalkerde noch eine rothe Brandfarbe.

Nach neueren Erfahrungen des Ref. ist es angezeigt, bezüglich dieser Schlussfolgerungen auf die zu erwartende Brandfarbe eine gewisse Vor-

[1]) Dingl. pol. J. 1869, **194**, 420.
[2]) Dingl. pol. J. 1870, **198**, 413.

sicht zu beachten, weil die Analyse zwar das Quantum der einzelnen Bestandtheile zutreffend ergiebt, aber nicht erkennen lässt, in welcher Vertheilung die einzelnen Stoffe im Thon enthalten sind. Die vorhin angeführten Verhältnisszahlen beziehen sich auf solche Fälle, wo Eisenoxyd und Kalk im Zustande feinster Zertheilung im Thon enthalten sind. Nun findet sich aber häufig ein Theil des Eisens in Form von stark eisenhaltigen Körnchen oder Schwefelkieskrystallen dem Thone eingestreut, während andererseits ein Theil des Kalkes als Mergelknollen eingemengt sein kann. Wenn die vorher angeführten Schlussfolgerungen zutreffen sollen, müsste man schon für solche Thone, die derartige gröbere Einmengungen enthalten, das Schlämmproduct analysiren.

Die hauptsächlichsten Bestandtheile des Thones sind: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Kohlensäure. Für die feuerfesten Thone kommt ein Gehalt an Titansäure in Betracht, der nicht zu vernachlässigen ist. An seltenen Metallen sind im Thon gefunden worden:

Vanadin (Seger),
Cobalt (Bischof),
Blei (im gediegenen Zustande) im Thon von Tremosna bei Pilsen (Bischof).

Strohecker will in einem Thone von Hainstadt beträchtliche Mengen Beryllerde, Lanthanoxyd, Didymoxyd und Ittererde gefunden haben. Diese Vorkommen scheinen jedoch sehr in Frage zu stehen, da Blomstrand, welcher denselben Thon untersuchte, die genannten seltenen Metalloxyde nicht nachweisen konnte. Seger wies die Befunde Strohecker's als unzweifelhaften Irrthum nach.

Von dem zu analysirenden Thon stellt man sich zunächst eine gute Durchschnittsprobe her, indem man 4 bis 5 kg gröblich zerkleinert, hiervon eine Durchschnittsprobe von ca. 200 g nimmt, diese Portion in einer Porcellanschale fein reibt, hiervon nochmals einen Durchschnitt von ca. 10 g entnimmt und diese Portion in der Achatschale feinst reibt. Diese feinst geriebene Masse wird bei ca. 120° bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet und in einem verschlossenen Gläschen aufbewahrt. Manche Analytiker untersuchen den Thon im lufttrockenen Zustande.

Sogenannte Gesammtanalyse. 1. *Kieselsäure.* 1 bis 2 g des fein geriebenen Thones werden in einem hinreichend grossen Platintiegel mit der fünf- bis sechsfachen Menge von trockenem Natrium-Kaliumcarbonat gemischt und mit einer circa 5 mm starken Schicht des Gemenges bedeckt, worauf der Tiegel allmälig bis zur Rothgluth erhitzt wird. Nach einiger Zeit setzt man das Aufschliessen vor dem Gebläse fort, wobei darauf zu achten ist, dass die Masse nicht über den Tiegelrand steigt und dass keine Verluste durch Spritzen entstehen. Ist der Tiegelinhalt im Gebläsefeuer in guten Fluss gekommen und ist eine Gasentwickelung in der geflossenen Masse nicht mehr wahrzunehmen, so kühlt man ihn ab und übergiesst

die Schmelze in einem Becherglase mit destillirtem Wasser. Nach erfolgter vollständiger Lösung setzt man reine Salzsäure in geringem Ueberschuss hinzu (Verluste durch Verspritzen sind durch Auflegen eines Uhrglases zu vermeiden) und erwärmt den Inhalt zum Kochen, worauf derselbe in einer Porcellanschale zur Trockne eingedampft wird, bis ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrnehmbar ist. Dann lässt man abkühlen, befeuchtet die Masse mit concentrirter Salzsäure, lässt bei gewöhnlicher Temperatur mindestens einige Stunden (noch besser über Nacht) einwirken, verdünnt dann mit Wasser, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab, welche man nach dem Glühen zur Wägung bringt. Um zu erfahren, ob die abgeschiedene Kieselsäure Titansäure enthält, behandelt man sie gleich im Platintiegel mit reiner Flusssäure und etwas Schwefelsäure, verdampft, schmilzt einen etwa zurückgebliebenen Rückstand mit Monokaliumsulfat, löst in kaltem Wasser, filtrirt wenn nöthig und hebt das Filtrat vorläufig auf.

2. *Thonerde, Eisenoxyd (Titansäure).* Das Filtrat, von welchem die Kieselsäure abfiltrirt wurde, versetzt man mit Ammoniak, bis dieses in geringem Ueberschuss vorhanden ist, erwärmt im Wasserbade, bis überschüssiges Ammoniak verflüchtet ist und filtrirt den entstandenen Niederschlag ab. Meistens besteht derselbe nur aus Thonerde und Eisenoxyd. Enthält der Thon Titansäure, so findet sich meistens ein Theil derselben in diesem Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd. Man schmilzt in solchem Falle den Niederschlag mit Monokaliumsulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser und fügt zu dieser Lösung diejenige, welche aus der Behandlung der Kieselsäure mit Flusssäure etc. resultirte und die ebenfalls einen Theil der im Thon vorhandenen Titansäure enthalten kann. Die Lösung wird darauf mit Soda neutralisirt und soweit verdünnt, dass in 50 ccm höchstens 0,1 g der Oxyde enthalten ist. Dann setzt man in der Kälte Natriumhyposulfit im geringen Ueberschusse hinzu, wartet bis die anfangs violett gewordene Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat (somit alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist), erhitzt zum Sieden, bis sich kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet und glüht in einem Porcellantiegel bei aufgelegtem Deckel erst gelinde, dann bei Luftzutritt stark. Man erhält so die Titansäure zusammen mit der Thonerde. Zur Trennung beider schmilzt man mit saurem schwefelsaurem Kalium, löst die Schmelze in kaltem Wasser, verdünnt stark und fällt durch anhaltendes Kochen der verdünnten Lösung (in einer Platinschale) unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Wenn die Titansäure vollständig ausgefällt ist, zeigt das letzte Filtrat bei Zusatz von Ammoniak keine Trübung. Beim Glühen des Niederschlages fügt man etwas Ammoncarbonat hinzu. Zu der titansauren Lösung setzt man Kaliumtartrat, übersättigt mit Ammoniak und Salmiak, und fällt das Eisen durch Schwefelammonium, um es als Eisensulfür zu wägen, nachdem man den Niederschlag gemengt mit Schwefelpulver im

Wasserstoffstrom geglüht hat, oder, um es nach dem Wiederauflösen in Salzsäure durch Ammoniak zu fällen und als Fe_2O_3 zu wägen.

Enthält, wie es meistens der Fall ist, der Thon keine Titansäure, so vereinfacht sich die Analyse wesentlich. Nach Fresenius[1]) dampft man die von der Kieselsäure getrennte, salzsaure Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure ein, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Baryumcarbonat im Ueberschuss und lässt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang kalt digeriren, dann filtrirt man ab und wäscht den aus Aluminium- und Eisenhydroxyd nebst überschüssigem Baryumcarbonat bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, löst ihn darauf in Salzsäure, fällt Baryum durch Schwefelsäure aus und theilt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat durch Messung in zwei Theile. Zu einem Theil fügt man kochend Ammoniak, filtrirt die gefällten Hydroxyde ab, wäscht sie gut aus, und glüht (zuletzt mit dem Gasgebläse). Das Gewicht zeigt den Gehalt an Fe_2O_3 und Al_2O_3 an. Den anderen Theil versetzt man mit Kaliumtartrat, Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch Eisen gefällt wird und als Einfach-Schwefeleisen oder als Oxyd gewogen werden kann. Einfacher ist die Bestimmung des Eisens in der zweiten Hälfte des Filtrats, nach Reduction mit metallischem Zink auf maassanalytischem Wege durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung.

3. *Kalk und Magnesia.* Das von dem, durch Baryumcarbonat entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat versetzt man mit Schwefelsäure, filtrirt niedergefallenes Baryumsulfat ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniak und Ammonoxalat, filtrirt, trocknet und bringt den Niederschlag bei grösserer Menge als Carbonat, bei geringer Menge als Calciumoxyd zur Wägung. Im Filtrat fällt man die Magnesia, indem man Salmiak und Natriumphosphat hinzufügt, einige Zeit in der Kälte stehen lässt, den Niederschlag filtrirt, mit zweiprocentigem Ammoniak auswäscht und denselben nach starkem Glühen als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung bringt.

4. *Alkalien*[2]). Man behandelt 1 bis 2 g des Thones unter Zusatz von Schwefelsäure mit starker, wässeriger Flusssäure und die so gewonnenen Sulfate mit Salzsäure. Bleibt etwas ungelöst, so lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab und unterwirft den Rückstand einer neuen Behandlung mit Fluorwasserstoff. Zu der erhaltenen Lösung fügt man vorsichtig Baryumchlorid, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — Ammoniak und Ammoncarbonat, lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, wäscht aus, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze, nimmt mit Wasser auf, kocht zur Entfernung der Magnesia mit

[1]) Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse, 1879 2, 350.
[2]) Nach Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 1879, 2, 351.

etwas reiner Kalkmilch, fällt im Filtrat Kalk und einen kleinen Rest von Baryt mit Ammoniak und Ammoncarbonat und bestimmt die Alkalien zunächst zusammen als Chloride. Dann löst man wieder in wenig Wasser, fügt überschüssiges Platinchlorid hinzu, verdampft auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne, behandelt mit Weingeist von 80 Vol.-Proc., sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und wägt als Kaliumplatinchlorid.

5. *Bestimmung der Kohlensäure.* Hierzu bedient man sich eines der vielen Kohlensäurebestimmungs-Apparate, indem man den Gehalt an Kohlensäure durch den Gewichtsverlust ermittelt oder maassanalytisch bestimmt.

6. *Glühverlust.* 1 bis 2 g des Thones werden im Platintiegel andauernd vor dem Gebläse erhitzt. Enthält der Thon Kohlensäure, so ist der Gehalt an solcher vom Glühverlust abzuziehen. Der Rest stellt Wasser und organische Substanz dar.

7. *Wasserlösliche Salze.* Wegen des schlechten Filtrirens des im Wasser aufgerührten Thones ist es nothwendig, vor dem Auskochen ein grösseres Quantum desselben bei Rothgluth anhaltend zu erhitzen, eine gewogene Menge der geglühten Masse mit destillirtem Wasser auszuziehen und im Filtrat die etwa gelösten Salze zu bestimmen (S. 35).

Sogenannte rationelle Analyse. Dieselbe gründet sich darauf, dass von der Verwitterung bereits ergriffene Mineraltrümmer durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in der Hitze zersetzt werden, während Quarz und noch nicht verwitterte Theile von Feldspath, Glimmer etc. nicht angegriffen werden.

Man erhitzt 1 bis 2 g des Thones während 10 bis 12 Stunden mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure der Art, dass die letztere zum Schluss beinahe, aber nicht vollständig verdampft ist. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht den ungelösten Rückstand (A + B) aus, bringt ihn noch feucht in eine Platin- oder Porcellanschale und behandelt ihn mit einer kochenden Sodalösung. Diese Behandlung mit Schwefelsäure und Soda wiederholt man so oft, bis kochende Sodalösung aus dem Rückstand keine Kieselsäure mehr auflöst. Man filtrirt jedesmal sehr heiss (unter Benutzung eines Heisswassertrichters) durch ein gewogenes Filter ab. Das Ungelöste wäscht man erst mit heissem Wasser, dann — um jede Spur von anhaftendem Natriumcarbonat zu entfernen — mit sehr verdünnter Salzsäure, endlich wieder mit reinem Wasser aus. Den Rückstand auf dem Filter trocknet man bei 120° und wägt ihn (A). Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene Kieselsäure (B) in der Weise wie S. 61 beschrieben ist.

Ist A + B gleich dem Kieselsäuregehalt, der durch Aufschliessen des Thones mittelst Natrium-Kaliumcarbonat ermittelt worden ist, so ist das Unlösliche (A) reiner Quarzsand. Ist A + B grösser als der, in der

Gesammtanalyse gefundene Kieselsäuregehalt, so ist dies ein Beweis, dass ein Theil des Sandes aus unverwitterten oder nur oberflächlich angegriffenen Feldspath-, Glimmer-, etc. Trümmern besteht. Bei solchen Materialien, die einen hohen Gehalt an Calciumcarbonat aufweisen (oft 40 bis 50 Proc.), empfiehlt es sich, vor Ausführung der rationellen Analyse die abgewogene Menge mit sehr verdünnter Salzsäure zu behandeln. Andernfalls bildet sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine grosse Menge Gyps, die ihrer Schwerlöslichkeit halber durch Auswaschen nur schwierig zu entfernen ist.

Hülfsrohstoffe. *Brennstoffe.* Bei dem bedeutenden Brennstoffverbrauch der Thonwaarenfabriken ist, namentlich für solche Etablissements, welche ihren Bedarf beziehen, eine öftere Prüfung angebracht. Bezüglich der Ausführung der Untersuchungen müssen wir auf die einschlägige Literatur, namentlich auf Cap. II bis V dieses Werkes verweisen. Für den Thonwaarenfabrikanten ist namentlich der Aschengehalt der Kohlen in quantitativer und qualitativer Beziehung von Interesse.

Eine Bestimmung des Aschengehaltes ist im praktischen Betrieb so einfach auszuführen, dass man für Fabriken, die ihren Brennstoffbedarf beziehen, die zeitweise Controle desselben nur dringend anrathen kann.

Aus dem grösseren Vorrathe werden ca. 10 bis 20 kg an verschiedenen Stellen entnommen, gröblich zerstossen und innig durchmischt. Von diesem Gemenge bringt man ein gewogenes Quantum in eine flache Schale, stellt dieselbe zur Bestimmung des Wassergehaltes zunächst an einen Ort, wo es ca. 100 bis 150° warm ist, und belässt dieselbe da so lange, bis ein weiterer Gewichtsverlust nicht mehr eintritt. Darauf setzt man die Schale zur Veraschung des Inhalts in einen der Brennöfen mit ein und erfährt aus dem unverbrennlichen Rückstand den Aschengehalt.

In manchen Fällen ist es für den Thonwaaren-Industriellen erwünscht, die Beschaffenheit der Asche näher kennen zu lernen, namentlich über den Schmelzpunkt derselben orientirt zu sein. Bei der Verblendsteinfabrikation z. B. ist die Frage, ob die Flugasche des Brennmaterials auf den Steinen sich leicht festbrennt oder ob sie genügend feuerfest ist, um nach dem Brennen leicht abgewischt werden zu können, von Wichtigkeit. Um diese Frage zu entscheiden, ist es am einfachsten, einen Scherben aus dem fraglichen Thon mit der Asche des betreffenden Brennmaterials zu bestreuen und diesen Probescherben bei derjenigen Temperatur zu erhitzen, die in der Praxis in Anwendung kommt. Hat eine Verblendsteinfabrik die Auswahl unter verschiedenen Kohlensorten, so wird man bei sonst gleicher Qualität und Preisnotirung diejenige vorziehen, deren Asche sich am leichtesten von dem Scherben abstäuben lässt.

In solchen Fällen, wo die Asche des Brennstoffes auf Rosten oder sonstigen Herdstätten zur Verbrennung kommt, die aus feuerfestem

Material hergestellt sind (z. B. bei den permanenten Heizschächten im Ringofen, in Regeneratoren etc.), wird es von Wichtigkeit sein, die Zusammensetzung der Asche qualitativ kennen zu lernen, um beurtheilen zu können, in welcher Qualität die feuerfesten Steine am zweckmässigsten anzuwenden sind (ob thonerdereich bei basischer Asche oder kieselsäurereich bei saurer Asche).

Glasuren und Engoben. a) Allgemeines. Glasuren und Engoben sind Ueberzüge, mit denen man Thonwaaren zum Zweck decorativer Wirkung oder zur Dichtung des Scherbens versieht. Die für die Glasuren und Engoben zu verwendenden Massen sind kieselsäurereiche Substanzen (Sand, Thon, Feldspath etc.), Flussmittel (Bleioxyd, Soda, Borax, Kreide, Kochsalz etc.) und färbende Stoffe (fast alle Metalloxyde); sie werden dem Recepte nach im feinstgemahlenen Zustande entweder direct vermengt und in Wasser angerührt, oder man frittet die Bestandtheile des Receptes vorher zusammen, um die Fritte (zusammengesinterte Masse) zu pulvern und dann mit Wasser angerührt zu verwenden.

Die zu glasirenden Fabrikate werden meist mit der Glasurschlämpe an den betreffenden Flächen übergossen, während man bei Engoben die Gegenstände in die Schlämpe eintaucht. Wie viel von der Glasur resp. Engobemasse dabei auf dem Scherben abgelagert wird, hängt einestheils von der Porosität desselben, anderntheils davon ab, wie weit die Masse mit Wasser verdünnt ist.

Die Consistenz der Glasur- resp. Engobeschlämpe, in welcher am zweckmässigsten gearbeitet wird, muss in jedem besonderen Falle ausprobirt werden. Man verfährt dabei zweckmässig in folgender Art:

Die dem Recepte nach abgewogenen oder abgemessenen Stoffe werden gemischt und dann mit soviel Wasser angerührt, dass zunächst eine ziemlich dicke Schlämpe erfolgt. Ist die Schlämpe gut durchrührt, so bestimmt man das Gewicht eines gewissen Volumens; zu diesem Zweck bedient man sich einer kleinen Balkenwaage, an deren einem Hebelende eine Schale zur Aufnahme der Gewichte sich befindet, während am anderen Ende des Waagebalkens ein kleines, cylindrisches Gefäss von 100 ccm Inhalt hängt, welches der leeren Schale auf der anderen Seite das Gleichgewicht hält; das Gefäss wird mit der gut durchrührten Schlämpe gefüllt und gewogen. Darauf taucht man den Scherben in die Schlämpe ein, resp. man begiesst ihn mit derselben und sieht zu, in welcher Dicke die Masse dabei abgelagert wird, indem man mit einem Messer an einer Stelle die Masse abschabt. Ist die abgelagerte Engobe- resp. Glasurschicht zu stark, so verdünnt man die Schlämpe mit Wasser, rührt gut durch, bestimmt wieder das Gewicht von 100 ccm und taucht resp. übergiesst eine neue Probe, bei welcher man durch Abschaben mittelst eines Messers wiederum constatirt, in welcher Dicke die Engobe- resp. Glasurmasse abgelagert worden ist. Hat man so die Consistenz ermittelt, bei welcher die aufzubringende Glasur- resp. Engobeschicht genügend stark ist, so

weiss man, wie viel 100 ccm der Schlämpe wiegen müssen und man kann später die richtige Consistenz jederzeit leicht ermitteln, indem man mit Wasser so weit verdünnt, bis dieses Gewicht für 100 ccm erreicht ist.

Das Volumgewicht der Glasur- resp. Engobeschlämpen ist in der Praxis selbstverständlich sehr verschieden, so dass sich Normen hierfür nicht anführen lassen. Verwendet man für die Glasur resp. Engobe als Flussmittel das schwere Bleioxyd, so ergiebt sich bei gleicher Consistenz der Schlämpe natürlich ein weit höheres Volumgewicht, als wenn man Soda, Borax etc. als Flussmittel verwendet.

b) Analyse. Bei der oft sehr complicirten Zusammensetzung, welche Glasuren und Engoben zeigen, wird man sich zunächst durch qualitative Analyse über die zu berücksichtigenden Stoffe orientiren müssen und sich danach den Gang für die quantitative Prüfung zurecht legen. Bei Glasuren und Engoben, die vorher nicht vollkommen gefrittet sind, kommen als wasserlösliche Stoffe in Betracht: Borsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Kalium und Natrium. An säurelöslichen Stoffen können sich vorfinden: Baryum- und Calciumcarbonat, Bleioxyd etc. In den meisten Fällen wird man jedoch sofort zur Aufschliessung der Glasur durch Schmelzen mit Kalium- und Natriumcarbonat schreiten.

Hierbei ist zu beachten, dass, falls Blei in der Masse vorhanden ist, der Aufschluss für die quantitative Analyse nicht im Platintiegel vorgenommen werden darf; am besten bedient man sich zur Aufschliessung der Glasur guter Porcellantiegel. Die durch den Schmelzprocess von dem Tiegel in die Schmelze übergehenden Antheile sind ein für alle Male für Tiegel gleicher Grösse und gleicher Qualität quantitativ zu bestimmen und von den bei der Glasuranalyse gefundenen Werthen zu subtrahiren.

c) Bestimmung des Schmelzpunktes. Liegt die Aufgabe vor, den Schmelzpunkt einer bestimmten Glasur resp. die Sinterungstemperatur einer Engobe festzustellen, so verfährt man in folgender Weise:

Aus einem genügend feuerfesten Thon stellt man sich kleine Platten von ca. 40 mm im Quadrat und ca. 15 mm Dicke her. Sind dieselben lederhart geworden, so durchbohrt man sie in der Mitte mit einem ca. 5 mm starken Stichel und setzt sie in den Versuchsofen ein, um sie zu brennen.

Die zu prüfende Glasur resp. Engobe rührt man mit Wasser zu einer Schlämpe von dicker Consistenz an und taucht etwa 10 der gebrannten Probeplatten mit einer der grösseren Flächen ein, so dass die Platten auf einer Seite mit der Glasur überzogen sind. Aus der Durchlochung kratzt man die Masse aus und ebenso schabt man eine der Umfassungsflächen rein ab, so dass die Platten senkrecht aufgestellt werden können, ohne dass die Glasur beim Brennen an der Unterlage festschmilzt. Man stellt diese Proben dann im Versuchsofen so auf, dass man dieselben mittelst eines zugespitzten Eisenstabes herausholen kann. Hinter den Ziehproben stellt man eine Anzahl Pyroskope auf, welche bestehen aus

Einer Legirung von 800 Silber und 200 Kupfer;	Schmelzpunkt	850°
„ „ „ 950 „ „ 50 „	„	900°
Reinem Silber	„	954°
Einer Legirung von 400 Silber und 600 Gold .	„	1020°
Reinem Gold	„	1075°
Einer Legirung von 950 Gold und 50 Platin .	„	1100°
„ „ „ 900 „ „ 100 „	„	1130°
„ „ „ 850 „ „ 150 „	„	1160°
„ „ „ 800 „ „ 200 „	„	1190°
„ „ „ 750 „ „ 250 „	„	1220°
„ „ „ 700 „ „ 300 „	„	1255°
„ „ „ 600 „ „ 400 „	„	1320°
„ „ „ 500 „ „ 500 „	„	1385°

Diese Metalle resp. Legirungen verwendet man in Form von ca. 1 bis 2 mm starkem Draht, von welchem man 10 bis 15 mm lange Stückchen in kleine, oben schalenförmig vertiefte Aufsätze aus feuerfestem Thon einsteckt. Nun erhitzt man den Probirofen. Schmilzt das erste Pyroskop und zeigt damit die Temperatur von 850° an, so holt man mittelst des zugespitzten Eisenstabes eine von den Proben aus dem Versuchsofen, um nach dem Abkühlen zu sehen, ob und wie weit die Glasur schon geflossen ist. Wenn das zweite Pyroskop zum Schmelzen gelangt (900°), holt man eine zweite Probe heraus u. s. w. — Auf solche Art constatirt man, bei welcher Temperatur die zu prüfende Glasur resp. Engobe gebrannt werden muss, wenn sie den Anforderungen Genüge leisten soll.

Betrieb. *Uebersicht.* In Fällen, wo die zur Verarbeitung kommenden Rohmaterialien von gleichmässiger Beschaffenheit sind, ist eine chemisch-physikalische Controle des Betriebes in der Thonwaaren-Industrie kaum nothwendig. Wo dagegen das Rohmaterial in der Qualität häufig wechselt und die Beschaffenheit der zur Verarbeitung kommenden Massen doch eine möglichst gleichmässige sein muss, damit auch die Qualität der erzeugten Fabrikate eine möglichst gleichartige sei, wird man die Beschaffenheit der zur Verarbeitung kommenden Massen von Zeit zu Zeit controliren müssen.

1. *Magerungsgrad.* Der Magerungsgrad, in welchem der Thon verarbeitet wird, ist es namentlich, welcher die Grösse der Schwindung beim Trocknen und Brennen bedingt. Die Schwindung ist zwar ferner davon abhängig, ob der Thon steif oder weich verarbeitet wird; da man jedoch bei der Formgebung, mag dieselbe durch Hand oder Maschine erfolgen, immer einen ziemlich gleichmässigen Steifigkeitsgrad für das zu verformende Material einzuhalten bestrebt ist (für den das Gefühl der Hand einen ziemlich sicheren Maassstab bildet), so werden Schwindungsdifferenzen meist allein auf den Magerungsgrad zurückzuführen sein.

Will man Fabrikate von bestimmten Dimensionen erhalten, so muss man bei der Formgebung die Grösse der Schwindung berücksichtigen,

d. h. die Formen müssen die Grösse des Fabrikates im gebrannten Zustande + dem Schwindemaass haben. Ist demnach die Grösse der Formen einmal festgestellt worden, so muss das Material stets in nahezu demselben Magerungsgrade verarbeitet werden, wenn die Fabrikate gleiche Grösse erhalten sollen. Die Feststellung des Magerungsgrades geschieht am einfachsten dadurch, dass man den Wassergehalt des Materials feststellt. Man entnimmt dem aus dem Thonschneider resp. dem Mundstück der Ziegelpresse tretenden Strange eine Probe von 100 bis 200 g, zerreisst dieselbe in kleine Brocken und bringt eine gewogene Menge derselben in eine tarirte Porcellanschale, welche man auf dem Wasserbade (resp. an einer ca. 100° warmen Stelle des Dampfkessels, Brennofens etc.) erwärmt, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr zu constatiren ist.

Ist der Wassergehalt des Thones gegenüber dem normalen, für welchen die Grösse der Formen bemessen ist, zu hoch, so ist das Material zu fett; ist er zu niedrig, so ist der Magerungsgrad ein zu hoher.

2. *Schwindung.* In solchen Fällen, wo verschiedenartige Thone an ein und demselben Gegenstande verarbeitet werden sollen (z. B. bei Herstellung von Terracotten), müssen die Materialien gleiche Schwindung beim Trocknen und Brennen zeigen, wenn nicht Risse an den Stellen eintreten sollen, wo die verschiedenartigen Thone sich berühren. Um die Schwindung für die einzelnen Thonsorten zu bestimmen, formt man sich aus denselben in dem Steifigkeitszustande, in welchem sie verarbeitet werden sollen, Probeplatten, auf denen man eine Schwindungsmarke anbringt, an welcher man nach dem Trocknen der Platten die Grösse der Schwindung erkennt. Ist letztere für das eine Material eine grössere als für das andere, so muss man Magerungsversuche anstellen, um zu ermitteln, wie weit der stärker schwindende Thon zu magern ist, wenn er gleiche Schwindung mit dem andern zeigen soll. Man pulvert eine grössere Menge des lufttrockenen Thones gröblich und versetzt die gleiche Menge von 200 bis 300 g mit 10, 20, 30 etc. Procent Magerungsmittel. Diese Gemenge macht man mit Wasser an, knetet sie gut durch, so dass alle Proben ziemlich den gleichen Steifigkeitszustand zeigen, in welchem das Material verarbeitet werden soll und formt Probeplatten daraus, die man mit Schwindungsmarke versieht und entsprechend dem Zusatz von Magerungsmittel numerirt.

Hierbei kann der Fall eintreten, dass die Thone zwar gleiche Schwindung beim Trocknen zeigen, dass aber die Schwindung beim Brennen trotzdem eine abweichende ist, so dass die verschiedenen Thone bei Herstellung ein und desselben Gegenstandes nicht zu verwenden sein würden. Liegt ein derartiger Fall vor, so muss man sich durch die Auswahl des Magerungsmittels helfen (Quarz, Feldspath oder mehr oder minder poröse Chamotte).

3. *Glasuren und Engoben.* Dass die Glasuren resp. Engoben beim praktischen Gebrauch zur Erzielung einer gewissen Consistenz mit Wasser einzurühren sind, wurde bereits auf S. 66 besprochen. Diese Consistenz ändert sich jedoch während des Gebrauches, weil die Schlämpe dicker

wird, wenn eine grössere Zahl der Fabrikate getaucht oder begossen worden ist. Man muss demnach von Zeit zu Zeit durch Abwägen controliren, ob 100 ccm noch das gleiche vorgeschriebene Gewicht zeigen (s. S. 66). Ist das Gewicht beträchtlich grösser, so ist die Schlämpe soweit mit Wasser zu verdünnen, bis das Gewicht wieder das normale ist.

4. *Controle des Brennprocesses.* Die richtige Leitung des Brennprocesses spielt in der keramischen Industrie eine sehr wichtige Rolle, da hiervon hauptsächlich die Brennfarbe abhängt, in welcher die Fabrikate erzielt werden.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die durch den Eisenoxydgehalt bedingte rothe Brandfarbe eines Thones um so intensiver und schöner ausfällt, je stärker die oxydirende Beschaffenheit der Rauchgase während der Brenndauer hervortritt. Eine neutrale, oder zuweilen eine wenig reducirende Beschaffenheit der Feuergase eignet sich im Allgemeinen besser für Thone von gelber Brandfarbe. Eine, namentlich bei Schluss des Brandes stark reducirende Beschaffenheit der Rauchgase wird erforderlich, wenn man dunkle Brandfarben erzielen will (schiefergrau bis schwarzbraun aus stark eisenhaltigen Thonen).

5. *Controle des Schmauchprocesses.* In den continuirlichen Brennöfen sinkt die Temperatur der abziehenden Rauchgase in Folge der Abkühlung, welche sie bei Berührung mit der in Vorwärmung befindlichen Waare erleiden, oft so weit, dass sich ein Theil des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes condensirt und an der Waare niederschlägt. Sollen die hierdurch vielfach entstehenden Verfärbungen vermieden werden, so muss der Inhalt einer frisch vollgesetzten Kammer durch besondere Heizung so weit vorgewärmt werden, dass Wassercondensationen aus den Rauchgasen nicht mehr eintreten können. Die Temperatur, bis zu welcher man den Inhalt der frisch besetzten Kammer anzuwärmen (vorzuschmauchen) hat, hängt von dem Wassergehalt der Rauchgase ab. Um diesen festzustellen, verfährt man folgendermaassen:

Unter Benutzung eines durchbohrten Heizdeckels führt man ein Metallrohr in den Brenncanal der letzten Kammer ein, durch welche die Rauchgase ziehen, bevor sie in den Schornstein treten. Durch einen an dem Heizdeckel festgeschraubten Stellring wird das Rohr in gewünschter Höhe über der Sohle des Ofens festgehalten. In der Nähe stellt man einen Aspirator auf, aus welchem man ein bestimmtes Volumen Wasser zum Ausfluss bringen und dafür das entsprechende Volumen Rauchgas durch das in den Brenncanal geführte Metallrohr ansaugen kann. Zwischen Rohr und Aspirator schaltet man ein vorher genau gewogenes Chlorcalciumrohr ein. Vor dieses legt man noch ein kurzes, lose mit Watte angefülltes Rohr, um vorher Russ und Flugasche zurückzuhalten. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat vollständig schliesst, lässt man bei geöffnetem Hahn des Aspirators ein bestimmtes Volumen Wasser ausfliessen, welches mindestens 50 Liter betragen muss und durch welches das gleiche Volum an Rauchgasen durch das Chlorcalcium-

rohr gesaugt wird. Bei kleineren Aspiratoren muss man eventuell mehrere Male füllen und dann vorher jedesmal durch Quetschhahn den zum Metallrohr führenden Schlauch schliessen. — Aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres ergiebt sich der Wassergehalt der durchgesaugten Menge Rauchgas.

Nachfolgende Tabelle giebt die Wassermengen an, welche 1 cbm der Rauchgase für die danebenstehende Temperatur im Maximum enthalten kann, ohne dass eine Condensation eintritt:

bei 25° C.	22,5 g	Wasser		bei 75 °C.	237,9 g	Wasser
„ 30 „	29,4 „	„		„ 80 „	288,9 „	„
„ 35 „	38,1 „	„		„ 85 „	349,2 „	„
„ 40 „	49,2 „	„		„ 90 „	418,9 „	„
„ 45 „	62,7 „	„		„ 95 „	498,9 „	„
„ 50 „	79,7 „	„		„ 100 „	589,6 „	„
„ 55 „	100,5 „	„		„ 106,6 „	723,9 „	„
„ 60 „	126,0 „	„		„ 112,4 „	855,4 „	„
„ 65 „	156,7 „	„		„ 121,5 „	1116,5 „	„
„ 70 „	193,5 „	„		„ 132,1 „	1490,6 „	„

Hätte man demnach gefunden, dass in 50 Liter der durchgesaugten Rauchgase 12,8 g Wasser enthalten sind, so würde 1 cbm 12,8 . 20 = 256 g Wasser enthalten. Aus vorstehender Tabelle ergiebt sich, dass der Inhalt der neu in den Betrieb aufzunehmenden Kammer mindestens auf 80° C. vorgewärmt werden müsste, wenn sich aus den Rauchgasen nicht Wasser an der Waare niederschlagen soll.

Um diese Vorschmauchtemperatur controliren zu können, benutzt man ein Schmauchthermometer (ein aus starkem Glase gefertigtes Quecksilberthermometer in einer Blechhülle). Die Scala des Thermometers zeigt von 5 : 5°. Das Quecksilberreservoir des Thermometers ist lang ausgezogen und reicht in das, zu kegelförmiger Spitze verjüngte Ende der Metallhülse, wo es fest von Asbest, Glaswolle, Asche etc. umhüllt ist; die Metallhülle gestattet durch einen der Länge nach durchführenden Schlitz die Ablesung an der Scala des Thermometers. Oben ist die Hülse durch Bayonettverschluss verschliessbar und mit einer Kette versehen, mittelst welcher man das Thermometer durch die Heizlöcher des Ringofens etc. in den Brenncanal herablassen kann. Wenn das Thermometer ca. $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde an der Stelle gehangen hat, deren Temperatur man wissen will, so zieht man es hervor und liest die Temperatur ab.

6. *Untersuchung der Rauchgase.* Die genaue Untersuchung der Rauchgase wird namentlich dann nothwendig, wenn es sich um Inbetriebsetzung neuer Oefen der keramischen Industrie handelt, in denen man Fabrikate in gewünschter Brandfarbe brennen will. Man verfährt in folgender Art:

Als Beobachtungsstelle wählt man bei continuirlichen Oefen eine Stelle des in Vorgluth befindlichen Brenncanalendes und zwar da, wo nicht mehr sichtbare Rothgluth vorhanden ist. Hier führt man ein ca. 5 bis

10 mm weites Eisen- oder Kupferrohr bezw. Porcellanrohr, wenn die Temperatur über Rothgluth geht, ein, indem man einen durchbohrten Heizdeckel auf eine Heizöffnung aufsetzt und durch einen auf dem Rohr verschiebbaren Stellring, den man oberhalb des Heizdeckels festschraubt, das Rohr in der Stellung über der Sohle festhält, welche man für die Beobachtung (Entnahme der Rauchgase) wählt.

Bei periodischen Oefen führt man das Metallrohr am besten in den Schornstein oder man geht durch die Einkarrthür in den Rauchabzug.

An der Beobachtungsstelle befindet sich ein genügend grosser Tisch, auf welchen man den Zugmesser und den Orsat'schen Apparat stellt. Als Zugmesser eignet sich recht gut die auf S. 73 beschriebene Construction von Scheurer-Kestner.

Der Orsat'sche Apparat ist ausführlich in Cap. V (Generator- und Rauchgase) beschrieben; hier sei nur bemerkt, dass Glashähne nach den Erfahrungen des Ref. ganz und gar zu verwerfen sind. Ref. benutzt zum Abschluss der einzelnen Absorptionsgefässe kurze Gummischlauchverbindung mit geeignetem Quetschhahn. In dieser Form hat der Apparat sich sehr gut bewährt. Man kann an einem Tage mehrere Hundert Analysen ausführen, ohne dass der Apparat ein einziges Mal versagt [1]).

Man verbindet zunächst das in den Brenncanal resp. in den Schornstein führende Metallrohr durch Gummischlauch mit dem Hahn des Zugmessers und notirt die Ablesung an diesem. Dann setzt man das Metallrohr in Verbindung mit dem Orsat'schen Apparat und entnimmt unmittelbar nach resp. vor der Befeuerung eine Probe zur Untersuchung. Man erhält auf diese Weise ein zutreffendes Bild über den Verlauf des Brennprocesses bei der bestimmten Ablesung am Zugmesser und der vom Heizer ausgeübten Brennpraxis, die man dadurch feststellt, dass man die Zeiträume, innerhalb welcher gefeuert wird und die jedesmalige Menge des aufgegebenen Brennstoffes notirt. Entspricht diese Brennpraxis nicht den Verhältnissen, die in dem betreffenden Ofen bezüglich Beschaffenheit der Rauchgase vorherrschen sollen, so wird man nach pyrotechnischen Grundsätzen die erforderlichen Abänderungen in der Brennmethode treffen können, indem man einerseits das durch die Ablesung am Zugmesser zu controlirende Quantum der zugeführten Verbrennungsluft oder andererseits das zeiteinheitlich verfeuerte Brennstoffquantum ändert und dann wieder eine kurz nach und vor dem Befeuern entnommene Probe der Rauchgase analysirt. Hat man in dieser Art ermittelt, bei welcher Ablesung am Zugmesser der Ofen befeuert werden muss, falls rationellster Brennbetrieb gesichert sein soll, so wird der Heizer, ebenso wie er regelmässig in den für zweckmässig befundenen Zeiträumen das bestimmte Brennstoffquantum einschüttet, darauf zu sehen haben, dass immer derselbe Zug innegehalten wird.

---

[1]) Sämmtliche in diesem Referate behandelten Controlapparate können aus dem Laboratorium des Verfassers (Berlin, N., Kessel-Strasse 31) in geeignetster Form bezogen werden.

Handhabung des Zugmessers. Derselbe besteht aus einem kastenförmigen Blechgefäss, welches mit einer Glasröhre in Verbindung steht. Ist der Apparat horizontal gestellt, was vermittelst der Stellschrauben *a a* (Fig. 17) und durch eine auf demselben angebrachte Dosenlibelle *b* zu erkennen ist, so öffnet man die Schraube *c* und den Hahn *e* und füllt bei *c* so lange Petroleum ein, bis dieses in dem Glasrohr zum Nullpunkt der hinterliegenden Scala gestiegen ist. Dann verschraubt man die Einfüllöffnung bei *c* und bringt den Schlauch, der an dem Hahne *e* befestigt ist, mit dem Eisen- oder Kupferrohr in Verbindung, welches nach der Beobachtungsstelle führt. Wie weit bei geöffnetem Hahn *e* die Flüssigkeit in dem Glasrohr sinkt, hängt von der an der Beobachtungsstelle vorherrschenden Luftverdünnung (Zugstärke) ab. Will man eine bestimmte, durch die Versuche als günstig befundene Zugstärke in dem Ofen herbeiführen, so hat man den, resp. die Schieber (oder Glocken beim Ringofen) so lange zu ziehen, bis die Flüssigkeit von 0 auf die vorgeschriebene Zahl an der Scala des Zugmessers gesunken ist.

Fig. 17.



Bei Dampfkesselanlagen resp. bei periodischen Brennöfen der Thonwaarenfabriken bringt man den Zugmesser zweckmässig fest an einer bestimmten Stelle an, indem man das Metallrohr in den Fuchs resp. Schornstein einführt und den Zugmesser in der Nähe auf einem Tisch aufstellt; bei continuirlichen Oefen wählt man zweckmässig den Brenncanal als Beobachtungsstelle und geht mit letzterer in dem Maasse vor, als das Feuer vorschreitet.

7. *Controle der Garbrandtemperatur.* Die Innehaltung einer bestimmten Garbrandtemperatur ist für die Thonwaaren-Industrie Erforderniss, da geringe Temperaturdifferenzen, sowohl nach oben als nach unten hin, die Qualität des Fabrikates nicht unbeträchtlich beeinflussen können. Leider existirt ein praktisches Pyrometer nicht, welches von dem Brenner leicht und sicher gehandhabt werden könnte und ihn über die vorherrschende Temperatur jeder Zeit zutreffend orientirt; man muss sich deshalb für den praktischen Betrieb anderer Hülfsmittel bedienen, durch welche man wenigstens erkennen kann, wann die durch Erfahrung ermittelte Garbrandtemperatur erreicht ist.

a) Durch Beobachtung der Schwindung. Gebrauch war früher und ist wohl heute noch (hauptsächlich bei Ringofenbetrieb) die Controle der Garbrandtemperatur durch die Schwindung des Ofeneinsatzes. Man benutzt eine Eisenstange, an deren Ende eine starke

Blechscheibe angenietet ist, die sich bequem durch die Heizlöcher des Ringofens einbringen lässt. Die Eisenstange ist mit Centimetertheilung versehen; auf derselben ist ein Index verschiebbar, welcher an beliebiger Stelle der Stange festgeschraubt werden kann. Ehe die Temperatur an der Beobachtungsstelle eine Schwindung bewirkt hat, misst man die Entfernung von der Oberkante des betreffenden Heizrohres bis zum Einsatz, indem man die Eisenstange mit der Blechscheibe durch das betreffende Heizloch einführt, so dass die Scheibe auf dem Ofeneinsatz aufliegt und nun den Index an der Stelle der Scala festschraubt, welche mit der Oberkante des Heizloches in gleicher Höhe liegt. Es sei dies z. B. der Fall bei 63,2 cm. Weiss man nun aus Erfahrung, dass der Kammerinhalt der Höhe nach z. B. um 11,5 cm schwinden muss, wenn der Brand ein normaler sein soll, so würde man den Index des Messapparates auf $63{,}2 + 11{,}5 = 74{,}7$ festschrauben. Der Brenner hat dann nur nöthig, von Zeit zu Zeit den Messapparat in das betreffende Heizloch einzuführen und so weit zu feuern, bis die gewünschte Schwindung des Ofeneinsatzes eingetreten ist. Fällt die Oberkante des Heizrohres noch nicht mit dem auf der Theilung unter Berücksichtigung der Schwindung festgeschraubten Index zusammen, so ist dies ein Beweis dafür, dass die normale Schwindung und demgemäss auch die Garbrandtemperatur noch nicht erreicht ist.

β) Durch Pyroskope. Die Verwendung von Pyroskopen aus den edlen Metallen Silber, Gold und Platin resp. aus den Legirungen dieser haben wir bereits auf S. 68 besprochen, wo auch die betreffenden Schmelztemperaturen angegeben sind. In dieser Art könnte man auch in der Praxis die Temperatur controliren, wenn sich diesem Verfahren nicht einige Uebelstände entgegenstellen würden. Die beträchtlichen Dimensionen der keramischen Brennöfen, Entfernungen von 2 bis 3 m, lassen Pyroskope aus dünnem Draht oder feinen Platten nicht hinreichend genau erkennen; man muss deshalb schon Stäbchen von ca. 30 bis 50 mm Länge und ca. 3 bis 5 mm Stärke anwenden, je nach der Entfernung, bis auf welche hin dieselben deutlich erkennbar sein sollen.

Um die beträchtlichen Kosten derartiger Pyroskope aus edlen Metallen zu umgehen, benutzt Ref. schon seit längerer Zeit für Controle der Temperaturen in den Ziegelbrennöfen mit bestem Erfolge Pyroskope, die aus einem Gemenge von Thon und feinst gemahlener Bleiglätte hergestellt werden. Am zweckmässigsten wählt man einen eisenhaltigen Thon, welcher gleichzeitig einen beträchtlichen Gehalt von Calciumcarbonat besitzt (4 bis 5 Proc. Fe_2O_3 und 20 bis 25 Proc. $CaCO_3$). Beigemengter grober Sand ist durch Schlämmen zu entfernen [1]).

Aus einem solchen Thon, der im lufttrockenen Zustande fein gemahlen wird, und aus ebenfalls fein gemahlener Bleiglätte stellt man sich folgende Mischungen her:

---

[1]) Empfehlenswerth für diesen Zweck ist der bekannte Veltener Schlämmthon bester Qualität.

100	Gewthle.	Thon	: 60	Gewthle.	Glätte
100	„	„	: 50	„	„
100	„	„	: 40	„	„
100	„	„	: 30	„	„
100	„	„	: 20	„	„
100	„	„	: 10	„	„
100	„	„	: 0	„	„

Die Gemenge werden einzeln mit Wasser angefeuchtet und gut durchgeknetet, bis formbare Massen entstehen, aus welchen man sich Stäbchen von ca. 50 mm Länge und ca. 5 mm Dicke rollt.

Diese setzt man in eine Unterlage aus genügend feuerfestem Thon so ein, dass sie nicht genau vertical, sondern etwas schräg stehen (Fig. 18). Auf der Unterlage wird die Zahl, welche die Beimengung an Glätte in dem betreffenden Pyroskop angiebt, eingeritzt. Derartige Pyroskope biegen bei einer bestimmten Temperatur um, wie es Fig. 19 zeigt. Für den praktischen Gebrauch setzt man zweckmässig zwei Stäbchen ein, von denen das eine sich umbiegen muss, wenn die Garbrandtemperatur erreicht ist, während das andere seine ursprüngliche Form behalten muss, wenn die Garbrandtemperatur nicht zu weit überschritten werden soll. Durch ein Schaurohr müssen Veränderungen an den Stäbchen deutlich zu erkennen sein.

Fig. 18.

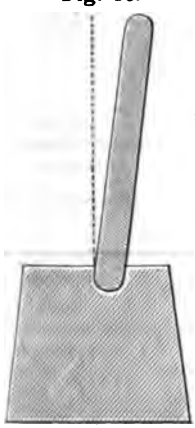
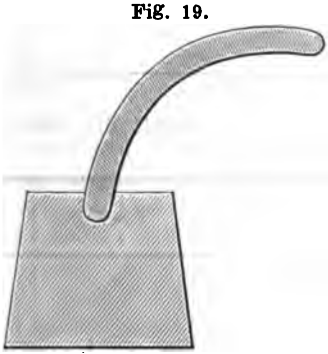


Fig. 19.



Für Zwecke der gewöhnlichen Ziegelindustrie wird man meist mit den vorher angeführten Mischungen ausreichen. Das Pyroskop aus 100 Thon : 30 Glätte biegt bei ca. 980°, die Mischung von 100 Thon : 60 Glätte bei ca. 930°, die Mischung 100 Thon : 40 Glätte bei Silberschmelzhitze (ca. 956°) um [1]). Für die Controle höherer Temperaturen, wie solche in der Ziegelindustrie nur ausnahmsweise, in der Steingut-

[1]) Ganz genaue Zahlenangaben lassen sich nur für einen ganz bestimmten Thon geben. Die angeführten Temperaturen treffen aber für die Thone mit ca. 4 bis 5 Proc. Fe_2O_3 und 20 bis 25 Proc. $CaCO_3$ zu. Will man im besonderen Falle die Temperatur für die betreffenden Pyroskope genau wissen, so setzt man Pyroskope aus edlen Metallen resp. Legirungen zur Controle ein. Reiner Veltener Töpferschlämmthon biegt nahezu bei der Temperatur um, bei welcher das Seger'sche Pyroskop 2 (S. 76) umbiegt. Bei reducirender Beschaffenheit der Rauchgase sind die angeführten Pyroskope nicht brauchbar; man muss in solchem Falle äquivalente Mengen anderer Flussmittel (Soda, Potasche) anwenden.

und Porcellan-Industrie aber der Regel nach vorkommen, hat Seger die Anwendung von Normalkegeln vorgeschlagen, die aus einem Gemenge von Feldspath, Marmor, Quarz, Kaolin und Eisenoxyd hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der von Seger verwendeten Materialien ist aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen:

	Rörstrand-Feldspath von Becker in Stettin	Zettlitzer Kaolin von Fischer u. Mieg	Norweg. Quarz von Becker in Stettin	Carrarischer Marmor
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
SiO_2	64,32	46,87	98,52	1,00
Al_2O_3	19,41	38,56	1,04	0,12 (für Al_2O_3 und Fe_2O_3)
Fe_2O_3	0,14	0,83	0,04	
CaO	Spur	Spur	—	54,93
MgO	0,35	Spur	—	0,21
K_2O	12,90	1,06 (für K_2O und Na_2O)	0,40	—
Na_2O	2,10		—	—
Glühverlust	0,57	12,73	—	—
CO_2	—	—	—	43,76
	99,74	100,05	100,00	100,02

Die nachstehende Tabelle enthält die von Seger gewählte Zusammensetzung für die Probekegel:

No.	Feldspath	Marmor	Quarz	Eisenoxyd	Kaolin	Schmelzpunkt
1	83,55	35,00	66,00	16,00	—	1–4 zwischen 1130° und 1190°[1])
2	83,55	35,00	60,00	8,00	12,95	
3	83,55	35,00	57,00	4,00	19,43	
4	83,55	35,00	54,00	—	25,90	
5	83,55	35,00	84,00	—	25,90	
6	83,55	35,00	108,00	—	38,85	
7	83,55	35,00	132,00	—	51,80	
8	83,55	35,00	156,00	—	64,75	
9	83,55	35,00	180,00	—	77,70	
10	83,55	35,00	204,00	—	90,65	
11	83,55	35,00	252,00	—	116,55	
12	83,55	35,00	300,00	—	142,45	
13	83,55	35,00	348,00	—	168,35	
14	83,55	35,00	396,00	—	194,25	
15	83,55	35,00	468,00	—	233,10	
16	83,55	35,00	540,00	—	271,95	
17	83,55	35,00	612,00	—	310,80	
18	83,55	35,00	708,00	—	362,60	
19	83,55	35,00	804,00	—	414,40	
20	83,55	35,00	900,00	—	466,20	

[1]) Die Schmelzpunkte der Mischungen 5 bis 20 sind bisher nicht genau zahlenmässig festgestellt. Im Bedarfsfalle muss man dieselben durch Vergleichung mit Pyroskopen aus Gold-Platin-Legirungen oder unter Benutzung genauer Pyrometer feststellen. Für praktische Zwecke genügt es aber vollkommen, zu wissen, die Temperatur muss bis zu dem Schmelzpunkt eines der Pyroskope gesteigert werden, wenn der gewünschte Zweck erreicht sein soll.

Aus diesen Massen werden, nach innigem Vermischen und nach Durchknetung mit Gummiwasser in geölten Metallformen kleine Tetraëder von 6 cm Höhe und $1^1/_2$ cm Seitenkante der Basis geformt [1]).

Erzeugniss. Durch die Dresdener Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien am 20. und 21. September 1886 sind auf Vorschlag der betreffenden Subcommission (Fried. Hoffmann-Berlin, W. Olschewsky-Berlin, H. Seger-Charlottenburg, L. Tetmayer-Zürich und Stahl-Frankfurt a. M.) folgende Methoden angenommen worden:

1. Bei der Prüfung einer Lieferung von Ziegelsteinen überhaupt sind immer die schwächstgebrannten derselben auszusuchen.

2. Ziegel sind auf ihre Druckfestigkeit in ungefähr würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen je zweier halber Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschicht aus reinem Portlandcement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer eben solchen Mörtelschicht abzugleichen sind. Es sind dabei mindestens sechs Probestücke zu prüfen.

3. Ferner ist das specifische Gewicht der Ziegelsteine zu bestimmen.

4. Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln; dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. Dabei werden 10 Stück auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet und gewogen; darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt, und zwar so, dass das Wasser höchstens bis zur Hälfte der Steindicke reicht, dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich abgetrocknet und wieder gewogen, und so die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen, doch ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers in Procenten anzugeben.

5. Die Prüfung auf Frostbeständigkeit hat in folgender Weise zu geschehen:

a) fünf der vorhin mit Wasser gesättigten Steine sind in diesem Zustande auf Druckfestigkeit zu prüfen;

b) die anderen fünf werden in einen Eisschrank gestellt, welcher die Erzeugung einer Temperatur von mindestens — 15° C. gestattet, und darin vier Stunden gelassen; darauf werden sie herausgenommen und mittelst Wasser von 20° C. aufgethaut. Etwa sich loslösende Theile verbleiben bis zum Ende der ganzen Operation in den Gefässen, in welchen das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen wird 25 mal wiederholt, die abbröckelnden Theile werden getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Namentlich ist unter Zuhülfenahme der Lupe darauf zu achten, ob Risse oder Absplitterungen auftreten;

---

[1]) Derartige Pyroskope können von der chemisch-technischen Versuchs-Anstalt bei der Königl. Porcellanmanufactur in Berlin bezogen werden.

c) nach dem Frierenlassen der Steine ist eine Druckprobe vorzunehmen. Die Steine werden zu dem Zwecke getrocknet. Das Resultat ist mit dem der Druckprobe trockner Steine (s. o. unter Nr. 2) zu vergleichen;

d) das Frierenlassen der Steine giebt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit; der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

6. Zur Prüfung der Ziegelsteine auf das Vorhandensein löslicher Salze werden fünf solche Steine, und zwar wieder die schwächstgebrannten einer Lieferung und solche, welche noch nicht von Wasser berührt worden sind, der Untersuchung unterworfen. Von denselben werden nur Massentheile aus dem Inneren verwendet, und werden sie zu dem Zwecke nach drei Richtungen gespalten und von den je acht Spaltstücken die nach dem Steininneren gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentimeter geht, dann wird durch ein Sieb von 4900 Maschen pro Quadratcentimeter der feine Staub abgesiebt und das zwischen dem 900- und 4900-Maschensieb verbleibende Material untersucht. Es werden 25 g mit 250 ccm destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge an löslichen Salzen ist in Procenten vom Steingewicht anzugeben.

Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden.

7. Die Prüfung auf kohlensauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu zwei ungebrannte Ziegelsteine einzuliefern sind. Dieselben werden in Wasser aufgeweicht und die groben Theile durch Durchsieben mit einem Sieb von 400 Maschen pro Quadratcentimeter (circa $^1/_3$ mm lichte Maschenweite) ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Lupe und durch Salzsäure auf seine mineralogischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlensaurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas etc., so sind Steinstücke, etwa diejenigen, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückgeblieben sind, im Papin'schen Topf auf etwaige Schädigung durch diese zu prüfen. Sie werden im Papin'schen Topf so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampf getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll $^1/_4$ Atmosphäre betragen, die Zeitdauer des Versuches drei Stunden. Etwaige Absplitterungen sind mittelst der Lupe festzustellen.

8. Für die Prüfung des Verhältnisses der Porosität der Masse zur Porosität der Oberfläche, sowie für:

9. Die Prüfung der Dachziegel auf ihre Durchlässigkeit soll die neue ständige Commission Vorschläge noch ausarbeiten.

Inzwischen ist vom Referenten zur Bestimmung der Oberflächenporosität resp. zur Ermittelung der Durchlässigkeit von Dachziegeln folgender Apparat mit gutem Erfolg in Anwendung gebracht worden:

c (Fig. 20) ist ein kurzer Glascylinder, welcher mit dem einen Ende in eine Schale eingetaucht wird, die geschmolzenes Wachs enthält. Mit dem in Wachs eingetauchten Rande stellt man diesen äussern Glascylinder sodann auf den zu prüfenden Dachziegel, Verblendstein etc. Ein zweites höheres Glasrohr *r*, das ebenfalls unten und oben offen und in $^1/_5$ Cubikcentimeter getheilt ist, stellt man sodann inmitten des kleinen Cylinders ein und giesst einige Millimeter hoch geschmolzenes Wachs in den Zwischenraum *o*. Diesen ersten Wachseinguss lässt man zunächst

Fig. 20.

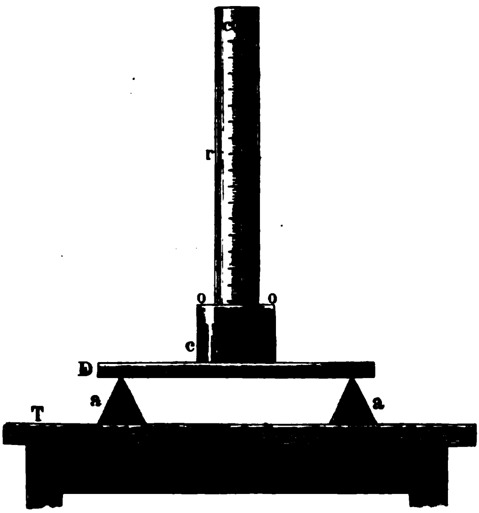
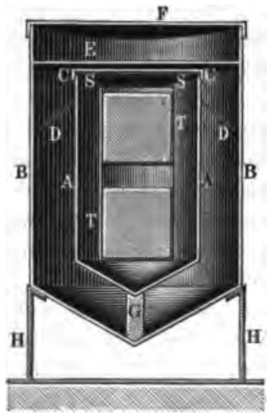


Fig. 21.



abkühlen und giesst dann eine zweite Portion einige Millimeter hoch hinein. Nachdem auch diese eingegossene Wachsmenge erstarrt ist, giesst man eine dritte Portion einige Millimeter hoch ein und lässt das Ganze circa $^1/_2$ Stunde lang ruhig stehen, damit das Wachs vollständig erstarrt und ein wasserdichter Abschluss des Rohres *r* auf der Dachsteinfläche erzielt wird. Das einzugiessende Wachs setzt man am besten zusammen aus gleichen Theilen von gewöhnlichem harten Wachs und weichem Baumwachs.

Sodann füllt man ein 100 ccm fassendes Messkölbchen bis zur Marke mit reinem Wasser und giesst den Inhalt in das Rohr *r*, wobei man die Zeit notirt. Man beobachtet sodann, in welchem Zeitraum die ersten 10 ccm, die zweiten 10 ccm etc. bei den bestimmten Druckhöhen einziehen.

Auf diese Weise gewinnt man einen vergleichenden Maassstab für die Oberflächenporosität, und kann Dachziegel, Verblendsteine etc. nach dieser Richtung hin einheitlich in Vergleich bringen.

Für Gefrierversuche im kleineren Umfange benutzt Blümcke den in Fig. 21 veranschaulichten Apparat. Die zu prüfenden Proben werden in das Drahtgestell *T* gelegt, welches an der Stange *S* aufgehängt ist. Das cylindrische Blechgefäss *A*, welches durch Deckel *C* verschliessbar ist, verläuft unten trichterförmig. *A* befindet sich in einem grösseren Gefäss *B* von gleicher Form, so dass zwischen beiden ein Raum von 5 cm verbleibt, der mit einer Kältemischung aus 3 Thln. Eis und 1 Thl. Kochsalz gefüllt wird. *A* wird durch die Stütze *G* getragen und durch die Drähte *D* in seiner Lage festgehalten. Auf *B* ruht das durch den Deckel *F* verschliessbare 5 cm hohe Gefäss *E*, welches ebenfalls zur Aufnahme von Kältemischung dient. Die ganze Vorrichtung steht auf einem einfachen Gestell *H*. Das Gefäss *B* wird nach jedesmaligem Versuch durch einen leicht zu reinigenden Heber entleert.

Die tiefste, im Innern des Gefässes *A* zu erreichende Kälte beträgt für die angegebene Kältemischung etwa 15⁰ C., welche die Steine in der Regel nach dreistündiger Einwirkung angenommen haben.

Prüfung der Bleiglasuren. Um zu prüfen, ob die bei Töpfergeschirr verwendete Bleiglasur den sanitären Anforderungen genügt, füllt man das Gefäss bis zum Rande mit vierprocentigem Essig und kocht diesen circa eine halbe Stunde lang, worauf man die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser prüft. Soll das Geschirr vollkommen gesundheitsungefährlich sein, so dürfen nur Spuren von Blei gelöst werden.

An Glasuren auf Verblendsteinen und Terracotten, welche den Witterungseinflüssen auf lange Zeit widerstehen sollen, sind höhere Anforderungen zu stellen. Ref. würde verlangen, dass diese Glasuren nach 24 stündigem Einwirken von starker Salpetersäure keine Veränderungen erleiden und kein Blei an die Salpetersäure abgeben.

XV.

Glas.

Uebersicht. Der Betrieb unterliegt meist nur einer indirecten Beaufsichtigung durch Untersuchung der Rohstoffe und des Haupterzeugnisses, des Glases. Nur vom Rohstoff und Erzeugniss wird daher im Folgenden die Rede sein. Wichtige Fingerzeige liefert hierfür die Kenntniss der Zusammensetzung der verschiedenen Glasarten; diese soll daher zunächst besprochen werden.

Bestandtheile des Glases. Unter Glas im allgemeinen Sinne des Wortes versteht man auf feuerflüssigem Wege entstandene, vollkommen amorphe Massen von muscheligem Bruche, welche farblos oder mehr oder minder gefärbt, durchsichtig, durchscheinend oder vollkommen undurchsichtig sein können. Nie sind die hier in Betracht kommenden Körper einfache Verbindungen, sondern sie enthalten Basen der verschiedensten Art in wechselnder Menge mit Kieselsäure verbunden. Solche Gläser finden sich an manchen Orten schon fertig gebildet in der Natur vor; denn bei der Entstehung unserer Erdkruste haben ja Glasbildungsprocesse und rückwärts wieder sogenannte Entglasungserscheinungen eine wichtige Rolle gespielt.

Der Begriff „Glas“ im technischen Sinne geht weniger weit, als eben auseinandergesetzt worden ist. Das Glas, wie es heute für die verschiedensten Zwecke im Grossen erzeugt wird, muss seiner Verwendung und Herstellung gemäss gewissen Anforderungen Genüge leisten, welche eine bestimmtere, wennschon noch immer in ziemlich grossen Grenzen

schwankende Zusammensetzung bedingen. Bei hoher Temperatur vollkommen „blank“ schmelzend, muss es völlig dünnflüssig werden und bei langsamer Abkühlung nicht plötzlich erstarren, sondern eine langsam zäher und dickflüssiger werdende Beschaffenheit annehmen. Nur wenn ein Glasfluss mit dieser Eigenschaft begabt ist, wird es möglich, ihm in der üblichen Weise die Form zu geben. Ferner bedingt die Verwendung der aus Glas gefertigten Gegenstände eine oft weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, vor allen Dingen dürfen lange fortgesetzte atmosphärische Einwirkungen nicht den mindesten schädigenden Einfluss auf die hochglänzende Oberfläche ausüben. Gewisse andere Eigenschaften, als Lichtbrechungsvermögen und Klang, sind gleichfalls von der Zusammensetzung abhängig, ebenso auch die Annahme specieller Färbungen durch bestimmte Metalloxyde oder Metalle.

Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und Atmosphärilien und Verarbeitbarkeit des Glases verlangen, dass dasselbe neben Kieselsäure zwei Metalloxyde enthalte, von denen das eine ein Oxyd der Alkalimetalle (Kalium oder Natrium), das andere eine sogenannte Erde (Kalk oder neuerdings Baryt) oder ein Schwermetalloxyd (Bleioxyd, seltener Zinkoxyd) sein muss. Die procentische Zusammensetzung der genannten Bestandtheile kann jedoch eine ausserordentlich verschiedene sein, ja sie schwankt thatsächlich bei Gläsern, welche demselben Zwecke gleich gut entsprechen, innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Die Chemie des Glases, wie überhaupt die Chemie der bei hoher Temperatur sich vollziehenden Verbindungen und Zersetzungen, ist noch sehr mangelhaft studirt und es ist ein Unding, für das Glas Formeln aufstellen zu wollen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Glas gar keine einheitliche Verbindung vorstellt, wir haben es mit einem Gemenge verschiedener Verbindungen zu thun, welche bei schneller Abkühlung vollkommen amorph erstarren. In vielen Gläsern ist gewiss ein Theil der Kieselsäure als solche, in anderen wieder Kalk oder Bleioxyd unverbunden gelöst. In welcher Weise sich die Molecüle anordnen und welche Verbindungen sie eingehen, richtet sich nach der Höhe und der Dauer der Schmelzhitze, wie nach der Art der Abkühlung. Selbst in dem vollkommen erkalteten Glase vollziehen sich unter der Einwirkung des Lichtes nach Verlauf längerer Zeit Veränderungen, welche zum Theil dem Auge wahrnehmbar sind oder in merkbar veränderten physikalischen Eigenschaften (Brüchigwerden, Farbenwechsel u. s. w.) ihren Ausdruck finden. Im schnell abgekühlten Glase befinden sich die Molecüle nicht nur im Zustande einer rein physikalischen Spannung zu einander, sondern es ist auch eine solche chemischer Art in den Molecülen selbst oder der Molecüle zu einander vorhanden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die stets schneller erkaltete Oberfläche des Glases gegen chemische Einwirkungen sich widerstandsfähiger erweist, als das Innere; weshalb auch angeschliffene und polirte Flächen weit eher angegriffen werden.

Die Gläser, wie sie von der Technik heute geliefert werden, bezeichnet man, will man sich chemisch ausdrücken, durch Anführung der Basen, welche dieselben enthalten. Man spricht also von einem Kali-Kalk- oder Natron-Kalk-, einem Kali-Blei- oder Natron-Bleiglase, je nachdem das eine oder andere Metall mit der Kieselsäure verbunden ist. Die Technik bezeichnet die verschiedenen Glasgattungen in nicht logischer Weise nach der Art der Gegenstände, welche daraus gefertigt werden. Man unterscheidet Hohlglas im Gegensatz zu Tafelglas, je nachdem daraus Gefässe oder flache Scheiben hergestellt werden. Das Tafelglas zerfällt wieder in das eigentliche Tafelglas zu Fensterscheiben und in das Glas zu geblasenen Spiegeln. Eine besondere Gattung bildet dann noch das Spiegelglas, welches gegossen wird. — Tafel- und Spiegelglas, sowie das Glas zu gegossenen Spiegeln, sind fast stets Natron- und Kalkgläser. Die Hohlgläser nur dann, wenn daraus weniger feine Waare gefertigt wird: Flaschenglas, halbweisses Glas, ordinäres weisses Hohlglas.

Für feinere Artikel wird an Stelle des Kalkes ganz oder theilweise Bleioxyd verwendet und man spricht dann von „Krystall“ oder „Halbkrystall“. Zu Krystall wird in den meisten Fällen an Stelle des Natrons Kali genommen (Kali-Bleiglas). Nicht zu verwechseln ist diese Art Krystall mit dem sogenannten „böhmischen Krystall“, die höchste Stufe der Farblosigkeit bleifreier Gläser. Der böhmische Krystall ist ein Kali-Kalkglas.

Werden vorgenannte Gläser mit bestimmten Metalloxyden oder auch regulinischen Metallen verschmolzen, so lösen sich diese in dem Glase häufig mit brillanter Farbe auf. Bleigläser nehmen im Allgemeinen die Farbe weit leichter und brillanter an, als Kalkgläser.

Das ordinäre Hohlglas (Flaschenglas) ist meist mehr oder minder grün gefärbt, da zu seiner Herstellung geringwerthige eisenoxydhaltige Rohmaterialien verwendet [1]) werden. Der gleichen Ursache verdankt auch das Tafelglas den in dicken Schichten wahrnehmbaren grünen Stich. Ist derselbe nur schwach, so kann er durch Zusatz geringer Mengen Manganoxyd (Braunstein) oder neuerdings auch Nickeloxydul ganz oder doch fast ganz zum Verschwinden gebracht werden. Sehr deutlich grün gefärbte Gläser lassen sich nicht mehr farblos herstellen, sondern die durch das Eisenoxyd hervorgerufene grüne Farbe und ebenso die violette des Manganoxyds, mischen sich zu einem mehr oder minder intensiven Gelbgrün, Gelb oder Braun. So enthalten die feurig gelbgrünen Madeiraflaschen 2 Proc. Eisenoxydul neben 4 Proc. Manganoxyd, die hellgelben Rheinweinflaschen 2,25 Proc. Eisenoxydul und 6,5 Proc. Manganoxyd und die dunkel orange-

[1]) Eisenoxyd löst sich im Glase, wie Ref. nachgewiesen (Sprechsaal 1880, Nr. 23 und 24), mit grüner Farbe, indem es ganz oder zum Theil in Oxydul übergeht.

braunen Rheinweinflaschen 1 Proc. Eisenoxydul neben 6 bis 7 Proc. Manganoxyd.

Der Uebersicht halber seien noch kurz die Färbungen, welche die Gläser anzunehmen im Stande sind, mit Angabe der betreffenden Metalloxyde erwähnt.

Grün färben sich Gläser, wie oben schon erwähnt, mittelst Eisenoxyd, ferner durch Kupferoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd (gelbgrün). Gemische verschiedener Metalloxyde färben gleichfalls grün, so ein Gemisch von Eisenoxyd, Manganoxyd und Kobaltoxydul.

Blau färbt Kobaltoxydul; äusserst geringe Mengen dieses Oxyds genügen schon zur Hervorrufung einer intensiven Farbe. Ein prächtiges Himmelblau erzeugt auch Kupferoxyd, aber nur in Gläsern, welche vorwiegend Kieselsäure und Alkali enthalten (Alabastergläser).

Gelb wird, wie bereits erwähnt, aus einem Gemisch von Eisenoxyd und Braunstein hergestellt; die Farbe ist jedoch schmutzig. Ein feuriges Gelb erhält man durch Zusatz geringer Mengen Schwefel zum Satze. Das sich bildende Schwefelalkalimetall löst sich mit intensiv orangegelber Farbe im Glase auf. (Der Zusatz organischer Stoffe zum Glasgemenge, wie dieses auf den Hütten heute noch sehr verbreitet ist, bezweckt die Umwandlung der Alkalisulfate zu Sulfiden.) Ein anderes brillantes Gelb, mit welchem das Glas oberflächlich auf dem Wege der Lasur verziert wird, verdankt seine Farbe dem vom Glase gelösten metallischen Silber. Es ist jedoch noch nicht gelungen, dieses gelbe Glas durch die ganze Masse gefärbt zu erhalten.

Violett färbt sich das Glas durch Manganoxyd. Ein grösserer Gehalt dieses Oxyds lässt das Glas vollkommen schwarz erscheinen. Gläser, welche als Alkali Kali enthalten, nehmen eine blauviolette Färbung an, während der Ton der Natrongläser ins Rothviolette geht.

Roth färben sich Gläser, wenn man in ihnen unter geeigneten Umständen metallisches Gold oder Kupfer zur Lösung bringt. Durch Gold lassen sich nur stark bleioxydhaltige Gläser oder durch Borax leichtflüssig gemachte bleifreie Glasflüsse intensiv roth färben ($^1/_{10000}$ Gold), während die Rothfärbung durch Kupfer nur in bleifreien Gläsern gut gelingt.

Gläser, in denen das Auge deutlich wahrnehmbare Krystallausscheidungen bemerkt, nennt man „Aventuriengläser“; sind die Krystalle nur mit dem Mikroskop als solche zu erkennen, so hat man „Haematinongläser“ vor sich. Sie werden erhalten, indem man grössere Mengen Metalloxyde, Metalle oder auch selbst Salze (Gyps, Calciumphosphat, Fluorblei, Fluorzink, Fluoraluminium) bei hoher Temperatur in dem Glase zur Lösung bringt und durch langsame Abkühlung die Abscheidung von Krystallen erfolgen lässt. Man spricht so von Chromoxyd-Aventurien, Kupfer-Aventurien, Gold-Haematinon etc.

Rohstoff. Uebersicht. Die Rohmaterialien, welche zur Fabrikation der verschiedenen Gläser verwendet werden, sind hauptsächlich: Kieselsäure, Kalk, Mennige oder Glätte, Soda, Glaubersalz, Potasche und (als Flussmittel) Flussspath. Ferner als entfärbende Metalloxyde: Braunstein und Nickeloxyd. Zur Herstellung der Milchgläser wird jetzt an Stelle der Knochenasche (Calciumphosphat) allgemein Kryolith genommen; neuerdings auch Gemische von Feldspath und Flussspath bezw. auch Flussspath und Zinkoxyd. Ausserdem werden noch ziemlich verbreitet Antimon und Arsenigsäure zu den verschiedenen Glasgemengen benutzt. Die Verwendung letzterer beiden Körper ist jedoch völlig zwecklos, wir brauchen diese daher nicht weiter zu berücksichtigen. Ebenso würde es zu weit führen, die Analyse aller zum Färben des Glases verwandten Metalloxyde zu besprechen.

In neuerer Zeit schmilzt man auch an einigen Orten mit grossem Erfolge feldspathhaltige Urgesteine, Granite, Diabase, Porphyre etc., die ihres zum Theil nicht unbedeutenden Eisenoxydgehaltes wegen sich aber nur zur Grünglasfabrikation eignen. Wo jedoch in dieser Beziehung reine Feldspathe billig zu haben sind, würden diese ein vorzügliches Material für Weissglas abgeben.

Die Untersuchung selbst. *Kieselsäure.* Die Kieselsäure ist ein allen Gläsern gemeinsamer Bestandtheil, sie kann bis zu 80 Proc. betragen. Von den von der Natur gebotenen Formen der Kieselsäure ist der Sand das geeignetste und meist angewendete Material. Hier und da werden auch noch gepochter Quarz und Feuerstein verschmolzen, besonders für Bleikrystall sind die schwarzen Varietäten des letzteren in England sehr geschätzt.

Wennschon der Sand sich ausserordentlich verbreitet in der Natur findet, so sind doch Vorkommnisse von hervorragender Reinheit, in denen besonders das färbende Eisenoxyd gänzlich fehlt, ausserordentlich selten, und es erklärt sich daher, dass z. B. englische Hütten zur Fabrikation tadelloser weisser Gläser australischen Sand verwenden. Zur Herstellung geringerer Glassorten, besonders des grünen Flaschenglases, kann jedoch ohne Bedenken ein Sand geringerer Qualität genommen werden, welcher nicht in zu grosser Menge mit fremden Substanzen verunreinigt ist.

Um einen Sand oberflächlich zu beurtheilen, braucht man nur eine Anzahl Körner unter dem Mikroskope (circa 50 fache Vergrösserung) bei auffallendem und durchfallendem Lichte zu betrachten. Bei gutem Sande müssen die einzelnen Körner durchsichtig und farblos erscheinen, fremde Substanzen für das Auge nicht wahrnehmbar sein. Ausserdem darf er, mit Wasser aufgeschlämmt, dieses nicht trüben, und eine Probe mit Salzsäure erwärmt darf nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Rhodankaliumlösung keine oder eine nur eben bemerkbare

Röthung zeigen. — Die genaue Analyse des Sandes, d. h. Feststellung des Kieselsäuregehaltes und der fremden Bestandtheile, geschieht in derselben Weise durch Aufschliessung, wie weiter unten bei der Analyse des Glases angegeben ist. — Handelt es sich nur um die genaue Ermittelung des Eisenoxydgehaltes, so digerirt man eine Probe des Sandes mit Salzsäure, dampft unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salzsäure ab, reducirt mit Zink und titrirt mittelst Chamäleonlösung.

Kalk. Zur Weissglasfabrikation werden die reinen Varietäten des in der Natur sich findenden kohlensauren Kalks — Kalkspath, Marmor- oder Kreidemehl — verwendet, während für Grünglas das Material der zahlreichen Mergellager zweckmässig verschmolzen wird. Ausserdem finden zu letzterem Zwecke noch zahlreiche Abfälle der Industrie Verwendung, so unter anderen der Aescherkalk der Seifensieder, welcher getrocknet ein ausserordentlich fein zertheiltes, trefflich verwendbares Material vorstellt.

Vorgenannte Materialien müssen möglichst reich an Calciumcarbonat sein und dürfen entweder kein oder nur wenig Eisen enthalten. Ferner ist zu beachten, dass ein grösserer Gehalt von Magnesiumcarbonat nicht darin vorkommen darf, da hierdurch die Gläser schwer schmelzbar werden und schwierig zu läutern sind.

Die Menge des Calciumcarbonats wird bestimmt, indem man in einer abgewogenen Probe das Kohlendioxyd durch Salz- oder Salpetersäure frei macht und das Volum derselben misst. Man bedient sich hierzu eines Apparates, der dem Scheibler'schen im Princip gleich ist, welcher aber gestattet, grössere Mengen des Gases zu messen. Ebenso kann man das Kohlendioxyd in bekannter Weise aus dem Verlust gewichtsanalytisch bestimmen.

Die ermittelte Menge Kohlendioxyd kann natürlich nur dann auf Calciumcarbonat berechnet werden, wenn Magnesium abwesend ist. Das Vorhandensein und die Menge derselben wird in folgender Weise festgestellt: circa 0,5 g Substanz werden mit Salzsäure übergossen und nach dem Verdünnen mit Wasser von dem etwa bleibenden, aus Thon, Sand etc. bestehenden Rückstande abfiltrirt. Aus dem Filtrate fällt man heiss durch kohlensäurefreies Ammoniak das Eisenoxyd und die Thonerde und trennt im Filtrate Kalk und Magnesia in der S. 99, unter Analyse des Glases, angegebenen Weise. — Handelt es sich um die Bestimmung des Eisenoxyds allein, so führt man diese, wie beim Sande angegeben ist, aus.

Die reinen, zur Weissglasfabrikation benutzten Materialien sind meist nur auf Eisengehalt zu untersuchen, da ihre Zusammensetzung sich im Laufe der Zeit kaum ändert, die Mergellager jedoch ändern ihre Zusammensetzung oft sehr bedeutend, es ist daher hier durchaus nothwendig, eine fortlaufende Controle auszuüben.

Mennige, Glätte. Beide Materialien dienen zur Fabrikation von Krystall; da Bleigläser besonders leicht durch Metalloxyde Färbung annehmen, so müssen die zu ihrer Herstellung dienenden Materialien im hohen Grade rein sein. Die Mennige oder die Glätte muss frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein. Um sie hierauf zu untersuchen, übergiesst man eine Probe mit Salpetersäure und erwärmt in einem Schälchen längere Zeit auf dem Wasserbade. Man fügt sodann zur Fällung des gelösten Bleies Schwefelsäure im geringen Ueberschuss hinzu und dampft bis zur Verjagung der Salpetersäure ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren darf eine Probe des eingeengten Filtrats weder durch Zufügen von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit blau werden, noch eine andere Probe durch Rhodankalium eine rothe Färbung annehmen.

Soda, Potasche. Die Materialien müssen möglichst reich an Carbonaten sein und dürfen je nach der Glasgattung, zu deren Fabrikation sie verwendet werden, kein oder nur geringe Mengen Eisenoxyd enthalten. Es ist ferner zu untersuchen, ob sie nicht zu grosse Mengen Alkalichloride enthalten, da diese in das Glas nicht eingehen, sondern als Galle abgeschieden werden oder verdampfend die Ofenmauern, besonders die Kappe, angreifen. In der Potasche ist selbstverständlich die Menge Kalium, welche als Carbonat darin enthalten ist, festzustellen. Wegen Ausführung der Analyse müssen wir auf den Abschnitt „Chemische Grossindustrie" dieses Werkes verweisen.

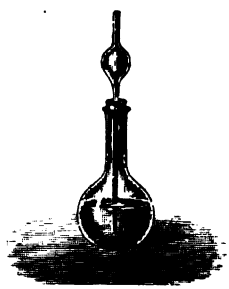
Glaubersalz (Sulfat). Zur Fabrikation geringwerthiger Glasgattungen wird heute allgemein an Stelle der theuren Soda das billigere Sulfat genommen, welches in der Mischung mit Kohle in der Hitze des Glasofens in Natriumsulfit übergeht; letzteres bildet mit der Kieselsäure, unter Verlust von Schwefligsäure, Natriumsilicat. Man verwendet entweder den Retorten-Rückstand der Salpetersäurefabriken, das Glaubersalz, wie es die nach dem Leblanc-Process arbeitenden Sodafabriken als Zwischenproduct erhalten, oder das aus den Stassfurter Mutterlaugen gewonnene „calcinirte schwefelsaure Natron".

Um den Werth des Glaubersalzes zu bestimmen, ist es nöthig, die Menge des Natriumsulfats und des Eisenoxyds zu ermitteln. Zur Bestimmung des letzteren erwärmt man eine Probe mit Schwefelsäure, reducirt mit Zink und titrirt mittelst Chamäleonlösung. — Der Rückstand der Salpetersäurefabriken enthält häufig kleine Splitterchen schwarzes Eisenoxydoxydul beigemengt, welche von den Wänden der eisernen Retorten herrühren. Dieses Eisenoxydoxydul löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure und die Eisenoxydbestimmung kann daher leicht zu niedrig ausfallen. Man versäume also bei sauren Sulfaten nie, den in verdünnter Schwefelsäure bleibenden Rückstand mit Salzsäure zu lösen und diese Lösung mit Schwefelsäure abzudampfen, ehe man die Reduction mit Zink vornimmt. Die Menge des Natriumsulfats erfährt

man durch Fällung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mittelst Baryumchloridlösung. Es ist jedoch nöthig, sich vorher zu überzeugen, ob die Lösung des Glaubersalzes nicht sauer reagirt. Bei den Salpeterrückständen findet dieses stets und bei dem Glaubersalz der Sodafabriken fast immer statt. Man bestimmt in diesem Falle die freie Säure durch Titration (berechnet auf Schwefelsäure), und bringt die gefundene Menge von der durch Baryumchlorid ermittelten in Abzug, ehe man auf Natriumsulfat berechnet. — Das Kochsalz kann ebenfalls durch Titriren mit Silberlösung bestimmt werden, nur muss die Lösung des Glaubersalzes zuvor mit chlorfreier Natronlauge genau neutralisirt werden. Ist viel Kalk vorhanden, so wird dieser aus der mit Ammoniak übersättigten und filtrirten Lösung mittelst Ammonoxalat gefällt.

Flussspath. Grünglasfabriken versetzen die Glasgemenge stets mit einer gewissen Menge Flussspath, da die Erfahrung gelehrt hat, dass hierdurch die Schmelzdauer wesentlich abgekürzt wird. Vielfach werden hierzu die Rückstände der Kryolith-Sodafabriken benutzt, obgleich diese sehr reich an Eisenoxyd sind und noch nicht 50 Proc. Calciumfluorid enthalten, ebenso in ihrer Zusammensetzung ausserordentlichen Schwankungen unterworfen sind. Mit weit besserem Erfolge verwendet man die reinen, oft bis 99 Proc. Calciumfluorid haltenden natürlichen Flussspathe, von welchen unter anderen in Thüringen bedeutende Mengen gefördert werden.

Fig. 22.



Die Flussspathe werden für die Zwecke der Glasfabrikation besonders auf ihren Gehalt an Calciumfluorid und Eisenoxyd untersucht. Ersteres bestimmt man in folgender Weise: circa 1 g der fein gepulverten Substanz wird mit der gleichen Menge reiner Kieselsäure im Achatmörser innig gemischt. Man verwendet am besten gefällte, ausgewaschene und geglühte Kieselsäure und hebt daher zweckmässig, wenn man viele Kieselsäurebestimmungen zu machen hat, diese zu genanntem Zwecke auf. Das Gemisch schüttet man in einen circa 150 ccm fassenden Kolben und stellt das Gewicht des Kolbeninhalts fest. Aus einem zweiten kleinen Kölbchen, das aber nur circa 50 ccm zu fassen braucht, auf dessen Hals mittelst Gummikork eine kleine Pipette befestigt ist (Fig. 22), fügt man nun so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass das Gemisch reichlich damit bedeckt ist. Das Schwefelsäurekölbchen, dessen Gewicht man kannte, wird zurückgewogen und die ermittelte Menge Schwefelsäure dem Gewicht des Kölbcheninhalts zuaddirt. Man setzt nun einen gut schliessenden Gummikork mit grösserem Chlorcalciumrohr auf und begünstigt die Entwickelung

des Fluorsiliciums durch gelindes Erwärmen. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, verbindet man das Chlorcalciumrohr durch einen nicht zu kurzen dicken Gummischlauch mit der Wasserluftpumpe und evacuirt. Durch einen zwischen Luftpumpe und Chlorcalciumrohr eingeschalteten Dreiweghahn hebt man vorsichtig etwa dreimal das Vacuum auf; es werden so die letzten Mengen des Fluorsiliciumdampfs fortgenommen. Man lässt langsam erkalten und wägt den Kolben. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge des entwichenen Siliciumfluorids; hieraus lässt sich der Gehalt an Calciumfluorid berechnen. Selbstverständlich darf der Flussspath beim Uebergiessen mit Säuren kein Kohlendioxyd entwickeln. Sollte dieses der Fall sein, so muss der Kohlendioxydgehalt in einer besonderen Probe bestimmt und in Rechnung gezogen werden.

Braunstein. Den Werth des Braunsteins für Zwecke der Glasfabrikation bedingt die darin enthaltene Menge Mangandioxyd; ausserdem darf derselbe, wenn er für Grünglas verwendet werden soll, nicht zu grosse Mengen Eisenoxyd enthalten. Braunsteine, die als Entfärbungsmittel für Weissglas geeignet sein sollen, müssen vollkommen frei von Eisenoxyd sein. Die Analyse der Braunsteine ist in dem Capitel XI dieses Werkes besprochen worden, worauf wir hiermit verweisen.

Urgesteine. Die Analyse der Porphyre, Granite, Diabase u. s. w. wird in derselben Weise ausgeführt, wie die weiter unten besprochene Analyse bleifreier Gläser. Je reicher eins der genannten Gesteine an Alkali ist, um so besser eignet es sich für Zwecke der Glasfabrikation.

Erzeugniss (Glas). Uebersicht. Es liegt nicht immer in der Absicht des praktischen Glastechnikers, die genaue procentische Zusammensetzung aller Bestandtheile zu kennen, meist genügt es, die An- oder Abwesenheit des einen oder anderen Körpers schnell constatiren zu können. So kommt es häufig vor, dass es von grossem Interesse ist, zu wissen, ob ein Glas Bleioxyd enthält oder nicht, und eventuell ob der Procentgehalt desselben gering oder bedeutend ist. Für die genaue Analyse selbst ist diese Kenntniss unerlässlich, denn ein Glas, welches Bleioxyd enthält, darf nur mit grösster Vorsicht im Platintiegel aufgeschlossen werden.

Ferner ist es häufig von Werth, in Farbengläsern das zum Färben verwendete Metalloxyd schnell erkennen zu können. So ist es unter Umständen wichtig, zu erfahren, ob die grüne Farbe eines Glasflusses durch Chromoxyd oder Kupferoxyd erzeugt wird. Kupferoxyd färbt harte, aus Kieselsäure, Alkali, Kalk oder Bleioxyd zusammengesetzte Gläser grün, die sogenannten „Alabastergläser“, welche fast nur Kieselsäure und Alkali enthalten, oder sehr basische Glasflüsse (Emaillen) aber blau oder blaugrün. Wird nun in einem blaugrünen, harten, z. B.

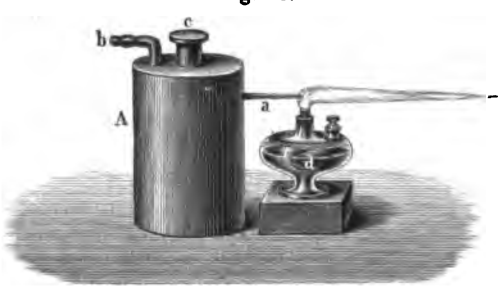
Flaschenglase, die Gegenwart von Kupfer nachgewiesen, so ist damit dargethan, dass das Glas einem Gemisch von Kupfer und Kobaltoxydul seine Färbung verdankt, während die Anwesenheit namhafter Mengen Kupferoxyd in blauen Alabastergläsern oder Emaillen beweist, dass zur Färbung allein oder doch hauptsächlich Kupferoxyd verwendet worden ist. Ebenso wichtig ist es zuweilen, die rothen Gold- und Kupfergläser mit Sicherheit schnell unterscheiden zu können.

Von grosser Bedeutung ist es auch, sich schnell über die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und sonstige chemische Einflüsse eines Glases unterrichten zu können.

Untersuchung mittelst Gebläse oder Löthrohr. Die Methode, welche Referent hier besprechen will, basirt auf dem verschiedenen Verhalten der in Frage stehenden Gläser gegen die Stichflamme des Gebläses oder Löthrohres. Man bedarf zu der einfachen, leicht verständlichen Handhabung keiner chemischen Reagentien; das einzige Hülfsmittel besteht in einem Apparate, mit welchem man eine grössere Stichflamme zu erzeugen vermag, die heiss genug ist, ein kleines Stückchen Glas zur Erweichung zu bringen.

Derjenige, welchem Gas zur Verfügung steht, bedient sich der bekannten Gebläselampe mit Blasebalg; im anderen Falle genügt die Stichflamme des Löthrohres. Die Handhabung mit letzterem erfordert aber einige Uebung, und es ist daher für den mit dem Löthrohre nicht Geübten besser, sich eines kleinen, vom Referenten zu diesem Zwecke mit Erfolg angewendeten Apparates zu bedienen. Derselbe (Fig. 23) besteht im Wesentlichen aus einem kleinen Blechgefässe *A*, welches an zwei entgegengesetzten Seiten einen engen, *a*, und einen weiteren, *b*, röhrenförmigen Ansatz trägt. Der Apparat ist mit porösen Substanzen, am besten kleinen Schwammstückchen, gefüllt, die durch eine grössere verschliessbare Oeffnung *c* von Zeit zu Zeit mit Petroleumäther getränkt werden.

Fig. 23.



Man stellt nun vor der engen Ausströmungsöffnung des in beschriebener Weise vorbereiteten Blechgefässes eine brennende Spirituslampe *d* so auf, dass die Spitze gerade vor die Flamme etwas über den Docht zu stehen kommt. An dem weiten knieförmigen Rohrstutzen *b* wird ein Gummischlauch befestigt und durch diesen, entweder mit einem kleinen Blasebalg, oder in richtiger continuirlicher Weise mit dem Munde, ein gleichmässiger, nicht zu starker Luftstrom eingeführt. Die Luft

sättigt sich mit den Dämpfen des Petroleumäthers, und erzeugt, durch die Flamme der Spirituslampe geblasen, eine sehr heisse und grosse, den Zwecken durchaus genügende Stichflamme.

Gläser verschiedener Zusammensetzung zeigen, wenn kleine Splitterchen hiervon längere Zeit in der genannten Stichflamme weich erhalten oder zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen werden, ein so auffällig verschiedenes Verhalten, dass sich werthvolle Merkmale über die Zusammensetzung aus diesem einfachen, kaum nennenswerthe Zeit in Anspruch nehmenden Versuche ergeben.

Besonders gross ist der Unterschied zwischen bleifreien und bleihaltigen Gläsern, Emaillen etc. Die Erscheinungen gestatten sogar in vielen Fällen einen annähernden Schluss auf die Menge des anwesenden Bleioxyds.

Hält man ein Stückchen bleifreies ungefärbtes Glas, etwa von der Grösse einer grossen Linse, indem man dasselbe an das Ende eines kleinen Glasstäbchens festschmilzt, ungefähr 1 bis 2 Minuten in die Stichflamme, so bemerkt man an dem zu einem Tropfen zusammengeschmolzenen Glase nach dem Erkalten keinerlei Veränderung. Wird jedoch bleihaltiges Glas in derselben Weise behandelt, so findet man nach dem Erkalten die Oberfläche mit einem schwarzen, oft in Regenbogenfarben schillernden Ueberzuge bedeckt. Aus der Intensität der Schwärzung ist, wenn das Glas nicht zu kurze Zeit der Wirkung der Stichflamme ausgesetzt worden ist, annähernd ein Schluss auf die in dem Glase enthaltene Menge Bleioxyd zu ziehen.

Gläser von hohem Bleigehalte schwärzen sich meist stark und der Glastropfen erscheint, gegen das Licht gehalten, vollkommen undurchsichtig. Mit abnehmender Bleioxydmenge wird auch die Färbung schwächer, bei einem Gehalte von nur wenigen Procenten gewinnt der nur oberflächlich gefärbte Tropfen mehr und mehr an Durchsichtigkeit. Enthält das Glas nur Bruchtheile von Procenten, dann erfolgt keine deutliche Schwärzung mehr, sondern der Tropfen überzieht sich mit einem düsteren Schleier; die dünne Schicht hat jedoch bei hinreichender Weichheit des Glases nicht genug Cohäsion, man sieht deutlich während des Glühens, wie der Schleier zerreisst und sich zu dunklen Wolken zusammenballt, eine Erscheinung, welche die Empfindlichkeit der Reaction noch bedeutend erhöht. Es gelingt so, in einem Glase $^1/_4$ Proc. Bleioxyd noch deutlich nachzuweisen. — Verschieden zusammengesetzte Gläser, die aber procentisch die gleiche Menge Bleioxyd enthalten, schwärzen sich nicht immer gleich stark. Harte Gläser, von ungefähr 7 Proc. Bleioxyd, überziehen sich oberflächlich mit einer satten grauen Haut, während weiche Gläser intensive Schwärzung erkennen lassen.

Die besprochene Schwärzung rührt von ausgeschiedenem metallischem Blei her, welches in Form unendlich feiner, mikroskopisch aber deutlich wahrnehmbarer Tröpfchen von der Glasmasse eingehüllt wird. Das Blei entsteht aus dem bleioxydhaltigen Glase durch die reducirende

Wirkung der Flamme und es ist auffällig, dass die besprochene Schwärzung des Glases, also die Reduction des Bleioxyds zu metallischem Blei, durch die oxydirendste Flamme, ja durch die äusserste Spitze des Knallgasgebläses hervorgerufen werden kann. Diese auffällige Erscheinung findet aber ihre einfache Erklärung, wenn man bedenkt, dass eine Flamme, so lange sie als solche dem Auge bemerkbar ist, noch unverbrannte, also reducirende Körper enthält. Diese bewirken die Ausscheidung des metallischen Bleies, welches, sobald es entstanden, von der flüssigen Glasmasse eingehüllt und dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffs entzogen wird. Lässt man über einem Tröpfchen bereits geschwärzten Glases ein Stückchen Potasche oder Soda schmelzen, bewirkt man also an der Oberfläche die Bildung eines sehr leicht flüssigen, beweglichen Glases, welches die Oberfläche stets wechselt und daher das ausgeschiedene Blei nicht dauernd zu umschliessen vermag, so verschwindet die Schwärzung in der Stichflamme des Gebläses schnell und ist nur schwierig und unvollständig wieder zum Vorschein zu bringen.

Es bietet also keine Schwierigkeit, ein Glas auf Bleigehalt zu untersuchen und bei einiger Uebung die Menge desselben annähernd zu schätzen. In gleicher Weise lassen sich auch Emaillen, Glasuren etc. prüfen; und hier gewinnt die Reaction sogar eine nicht untergeordnete praktische Bedeutung.

Die Stichflamme des Gebläses übt Bleigläsern gegenüber eine reducirende Wirkung aus, Zinnoxydgläser aber, und auch die hiermit hergestellten weissen Glasuren und Emaillen, verändern sich unter gleichen Verhältnissen nicht. Um also beispielsweise die Glasur eines Kochgeschirrs, die ja frei von Bleioxyd sein soll, auf Bleigehalt zu untersuchen, braucht man nur eine Probe entsprechend zu erhitzen und kann bei eintretender Schwärzung der Anwesenheit des giftigen Bleioxyds gewiss sein.

Die besprochene, zur Nachweisung von Blei in Gläsern, Emaillen etc. dienende Reaction kann noch wesentlich verschärft werden, wenn man in etwas anderer als bisher angegebener Weise verfährt.

Anstatt eine Probe Glas im Gebläse zu behandeln, kann man auch das zu untersuchende Object in ein Glasrohr von circa 6 bis 7 mm innerer Weite bringen und durch eine darunter gestellte Gas- oder Spirituslampe auf Rothgluth längere Zeit erhitzen. Während der Dauer der Erhitzung leitet man durch das genügend unterstützte Glasrohr einen langsamen Strom irgend eines reducirenden Gases, am bequemsten gewöhnliches Leucht- oder Wasserstoffgas. Bei vorhandenem Bleigehalte tritt auch hier die Schwärzung in intensiver Weise auf. Enthält das Glas oder die Emaille kein Bleioxyd, aber Zinnoxyd, so resultirt oberflächlich ein schwärzlicher metallischer Reflex, der aber bei Behandlung der Probe mit der directen Gebläseflamme wieder verschwindet, beziehungsweise bei einer anderen Probe gar nicht zum Vorschein kommt. Man hat also hier ein höchst einfaches Mittel, bleioxydfreie Zinn-

oxyd-Emaillen oder -Gläser von Kryolith-Emaillen oder -Gläsern zu unterscheiden.

Ferner gestattet diese Art der Handhabung noch das Erkennen von so geringen Mengen, welche auf dem Wege der chemischen Analyse überhaupt nicht zu ermitteln sein würden.

So werden z. B. Emaillen, besonders Glasuren für Kochgeschirre, in mehreren verschieden zusammengesetzten Schichten auf die betreffenden Metalle aufgetragen. Ein Splitterchen solcher Emaille zeigt nach dem Behandeln im Glasrohr — man leite hier die Hitze so, dass keine Schmelzung eintritt —, welche Schicht bleifrei und, falls der Unterschied im Bleigehalte der verschiedenen Schichten ein grösserer, auch Differenzen in der Färbung und zugleich die Stärke der Lagen.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die bleifreien Glasuren der Kochgeschirre vielfach über einer bleihaltigen, sogenannten Grundemaille liegen, dass es daher besser ist, die Prüfung auf Bleigehalt solcher Emaillen stets im Glasrohr vorzunehmen.

Wie vorzügliche Dienste diese Reaction zuweilen leistet, zeigt folgendes Beispiel: Es war vor längerer Zeit daran gelegen, zu wissen, ob zwei mit einander verbundene Gläser mit Hülfe eines bleihaltigen Flusses gekittet waren. Ein Splitterchen der vereinigten Gläser im Glasrohr im Leuchtgasstrome erhitzt, ergab an der Trennungslinie einen feinen schwarzen Strich, der deutlich den Bleigehalt des Verkittungsmittels bewies.

Grün können Glasflüsse, wie eingangs schon erwähnt, durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Uranoxyd, Chromoxyd und Kupferoxyd gefärbt werden. Die Eisen- und Uranfarbe ist nicht zu verkennen, schwerer schon hält es, eine Prognose auf Kupfer- oder Chromfärbung abzugeben.

Auch hier wieder leistet die Gebläseflamme vortreffliche Dienste und ermöglicht die Unterscheidung in sicherer und schneller Weise.

Chrom-, auch Eisen- und Urangläser verändern sich in der Gebläseflamme nicht, während Kupferoxyd im Glase in derselben Weise zu Metall reducirt wird, wie Bleioxyd in den Bleigläsern. Allerdings erfolgt die Reduction des Kupferoxyds zu metallischem Kupfer nur gut und sicher in dem inneren, reducirenden Theile der Flamme, nur schwer und unsicher in der äusseren Spitze.

Erhitzt man ein Stückchen durch Kupferoxyd grün gefärbtes (oder durch den gleichen Körper blau gefärbtes Alabasterglas, Emaille etc.) Glas in dem reducirenden Theil der Gebläseflamme, so findet man nach dem Erkalten des Tropfens die Oberfläche desselben theilweise oder gänzlich durch abgeschiedenes Kupfer duffroth gefärbt. Durch Reiben mit einem harten Körper tritt in den meisten Fällen auch der charakteristische Metallglanz unverkennbar hervor. Häufig, besonders wenn der Kupfergehalt des zu untersuchenden Glases nur gering ist, sind ein-

zelne Stellen durchsichtig intensiv purpurn gefärbt. Es ist das gleichfalls ein Beweis von der Gegenwart metallischen Kupfers, denn dieses ertheilt bekanntlich, als Metall vom Glase gelöst, demselben eine purpurrothe Farbe.

Diese scharfe Reaction wird beeinträchtigt oder gänzlich verdeckt, wenn das zu untersuchende Glas Bleioxyd in geringer oder grösserer Menge enthält. Die dann unter den gleichen Verhältnissen eintretende Schwärzung der Oberfläche kann die Kupferfarbe für das Auge zum Verschwinden bringen. In vielen Fällen gelingt es aber, besonders wenn die Probe längere Zeit erhitzt wurde, durch Reiben der Oberfläche mit einem harten Gegenstande (Achat) an einzelnen Punkten den Kupferglanz deutlich zum Vorsehein zu bringen. Immerhin aber entbehrt der Nachweis des Kupfers in bleihaltigen Glasflüssen nach der besprochenen Methode der gewünschten Schärfe und Zuverlässigkeit.

An Stelle des Erhitzens der Glasprobe in der directen Gebläseflamme kann dieses auch im Glasrohr im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrome vorgenommen werden. Die Abscheidung des Kupfers erstreckt sich dann gleichmässig über die ganze Oberfläche oder diese nimmt bei geringem Kupfergehalte eine intensiv rothe Färbung an.

Die durchsichtig rothen Gläser, welche ihre Farbe vom Glase gelösten metallischem Gold oder Kupfer verdanken, sind u. a. dadurch charakterisirt, dass sie, von hoher Temperatur schnell erkaltet, vollkommen farblos erscheinen und erst durch einen „Anlaufprocess" die ihnen eigenthümliche Färbung entwickeln. Man kann zuweilen bei durchsichtig rothen Gläsern der Art im Zweifel sein, ob Gold- oder Kupferglas vorliegt, besonders schwierig ist die Vorherbestimmung durch das Auge bei opaken Glasflüssen oder Emaillen. Erhitzt man ein kleines Stückchen des auf Gold- oder Kupferfärbung zu untersuchenden Glases in einer Glasröhre vor dem Gebläse, und zieht beides zusammen im weichen Zustande etwas aus, so ist nach dem Erkalten der Probe die vom Golde herrührende Rothfärbung noch unverändert wahrzunehmen, während die rothen Kupfergläser dann vollkommen farblos erscheinen.

Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist in dem Umstande zu suchen, dass die die Rothfärbung in Goldgläsern verursachende Ausscheidung zur Wiederauflösung der höchsten Weissgluth bedarf, während bei durch Kupfer roth gefärbten Gläsern die Temperatur der Gebläseflamme schon hinreichend ist.

Die gleichen Erscheinungen sind zu beobachten, wenn Stückchen der zu untersuchenden Glasflüsse in der directen Gebläseflamme erhitzt werden. Da aber die hier in Betracht kommenden Gläser in den allermeisten Fällen stark bleihaltig sind, so stört die oberflächlich eintretende Schwärzung die Erscheinung um ein Geringes. Man thut daher besser, durch Umschliessen der Probe mit einem Glasrohr den reducirenden Einfluss der directen Gebläseflamme fern zu halten. Eine Combination

beider Methoden lässt natürlich mit Sicherheit erkennen, ob ein bleihaltiger Glasfluss vorliegt, oder ob derselbe frei von Blei ist.

Prüfung auf Widerstandsfähigkeit. Um ein Bild über die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Atmosphärilien oder Chemikalien zu gewinnen, studirt man nach Weber's Vorschlag am besten den Angriff, welchen feuchte, gasförmige Salzsäure ausübt.

Ein Stückchen des zu prüfenden, mittelst Alkohol gut gereinigten Glases wird auf einem Uhrglase unter eine Glasglocke über ein Gefäss mit rauchender roher Salzsäure gelegt. Nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung legt man das Uhrglas mit dem Glassplitter, der nicht berührt werden darf, über gebrannten Kalk, der sich ebenfalls unter einem die Luft abschliessenden Glasgefässe befindet. Der Aetzkalk absorbirt die Salzsäure und die Feuchtigkeit. Nachdem das zu prüfende Glas völlig trocken geworden, was etwa in 12 Stunden erfolgt ist, betrachtet man die Oberfläche, indem man das Licht reflectirt ins Auge gelangen lässt. Weisse und halb weisse Gläser müssen völlig unangegriffen erscheinen; gefärbte Gläser, die viel Metalloxyd enthalten, dürfen sich höchstens mit einem ganz schwachen Hauch einer Salzschicht belegt haben.

Es ist bei dieser Prüfung der Thatsache Rechnung zu tragen, dass die an der Luft schnell erkaltete Oberfläche, selbst schlechter Gläser, selten einen Angriff zeigt. Man muss daher besonders den Angriff, welchen die Bruchflächen erfahren haben, beobachten.

Eine andere Prüfung des Glases auf Widerstandsfähigkeit hat neuerdings Schwarz in Graz in Vorschlag gebracht. Er pulvert die Glasproben und siebt sie durch feinste Müllergaze. 5 g des Pulvers werden dann mit 50 ccm zehnprocentiger Salzsäure bei 40° 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerirt. Hierauf werden 40 bis 45 ccm abfiltrirt und durch Abdampfen der Trockenrückstand bestimmt. Gute Gläser geben weniger als 1 Proc. an die Salzsäure ab. Zwei Procent scheint immer noch zulässig. Bestimmte Normen lassen sich vor der Hand nicht aufstellen.

Gewichtsanalytische Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Glases. *Uebersicht.* Der Glastechniker, für den es sich oft nur darum handelt, die Zusammensetzung seines Fabrikates von Zeit zu Zeit zu controliren, um zu erfahren, ob die Glaszusammensetzung keine wesentliche Veränderung erfahren hat, und der genau weiss, welche Rohmaterialien, vor allen Dingen welches Alkali er verwendet, braucht nicht alle Bestandtheile einzeln zu ermitteln, sondern es genügt meist, wenn er die Menge der Kieselsäure, des Kalks (eventuell des Bleioxyds) und zusammen die Thonerde, Manganoxyd und das Eisenoxyd bestimmt. Die Differenz von 100 ergiebt das Alkali. — Gläser nicht bekannter Herkunft müssen natürlich genauer untersucht, es muss besonders das Alkali direct bestimmt werden.

Da das Glas in keinem Lösungsmittel aufgelöst werden kann, so muss man es zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zuvor aufschliessen. Dieses geschieht, indem man das staubfein gepulverte Glas mit reiner Potasche mischt und in einem Platin- oder Porcellantiegel über dem Gebläse so lange erhitzt, bis keine Gasentwickelung des glühenden, geschmolzenen Gemisches mehr zu bemerken ist. Gläser, welche Bleioxyd oder auch grössere Mengen anderer Schwermetalle (Kupferoxyd) enthalten, dürfen im Platintiegel nur mit der allergrössten Vorsicht aufgeschlossen werden. Unverbranntes Gas, welches leicht durch das glühende Platin hindurch diffundirt und dann mit dem flüssigen Tiegelinhalt in Berührung kommt, würde Bleioxyd unfehlbar reduciren, wodurch der Platintiegel zerstört werden würde. Man darf in diesem Falle die Aufschliessung nur über der äussersten Spitze einer stark mit Luft gemischten Leuchtgasflamme vornehmen. Sehr gut bewährt sich hierzu der bekannte, ja jetzt allgemein eingeführte Münke-Brenner, der es in Folge seiner Construction gestattet, das Gas in reichlicher Menge mit Luft zu mischen. Nimmt man zur Aufschliessung ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat (1,4 : 1,0), so gelingt es leicht, ohne Zuhülfenahme des Gebläses die Aufschliessung zu vollenden.

Hervorgehoben muss noch werden, dass, besonders ist dieses der Fall bei stark bleihaltigen Krystallgläsern, die aus ein und demselben Hafen ausgearbeiteten Gegenstände nicht immer die gleiche Zusammensetzung zeigen. So ist das Glas dicht am Boden des Hafens fast immer reicher an Bleioxyd als das an der Oberfläche.

Analyse bleifreier Gläser. Bestimmung der Kieselsäure. Das zu analysirende Glas wird im Diamantmörser zerschlagen und dann im Achatmörser so lange fein gerieben, bis das Pulver nicht mehr unter dem Pistill knirscht. 1 bis $1^1/_2$ g dieses Pulvers werden in einem circa 30 g Wasser fassenden Platintiegel mit der fünf- bis sechsfachen Menge fein gepulverten, chemisch reinen Kaliumcarbonats [1]) mit Hülfe eines dickeren Platindrahtes gleichmässig gemischt; der Tiegel wird dann nach Auflegen des Deckels und Einsetzen in ein Platindreieck über der Flamme des Bunsen'schen Brenners etwa $^1/_2$ Stunde stark geglüht. Bei hinreichender Hitze erfolgt die Aufschliessung hier schon ziemlich vollständig, ohne dass durch starke Kohlendioxydentwickelung Theile vom Inhalte des Tiegels gegen den Deckel geschleudert werden. Schliesslich erhitzt man noch kurze Zeit über der directen Gebläseflamme, bis der Inhalt des Tiegels in gleichmässigen, ruhigen Fluss gerathen ist. Man setzt nun, immer bei aufgelegtem Deckel, den Tiegel mit Dreieck

---

[1]) Man kann natürlich auch an Stelle des Kaliumcarbonats das leichter schmelzende Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat verwenden. Nach der Aufschliessung lässt sich aber das Kaliumchlorid leichter von der abgeschiedenen Kieselsäure fortwaschen als Natriumchlorid.

auf ein Becherglas, welches bis zum Rande mit kaltem Wasser gefüllt ist, so dass der Tiegel etwa bis zur Hälfte seiner Höhe ins Wasser taucht. Nach dem Erkalten findet man den Inhalt des Tiegels gleichmässig von der Wandung losgelöst und meist auch in mehrere Stücke zersprungen. Man schüttet den Kuchen vorsichtig in ein Becherglas von etwa $^1/_2$ l Inhalt, spült sorgfältig die innere Wandung des Tiegels und den Deckel mit heissem Wasser nach, indem man mit einem Glasstabe, an welchem sich unten ein kurzes Endchen Gummischlauch befindet, die in Wasser unlöslichen Theile von der Wandung loslöst, und übergiesst schliesslich die Schmelze mit etwa 100 ccm heissem Wasser. Nun digerirt man vorsichtig auf dem Sandbade, wobei jedes Stossen zu vermeiden ist, rührt mit dem Glasstabe häufig um, bis die Schmelze gleichmässig im Wasser zergangen ist, d. h. bis harte, compacte Stücke nicht mehr vorhanden sind. Man bedeckt nun das Becherglas mit einem über die Wandungen hinausragenden Uhrglase und lässt vorsichtig mit Hülfe einer Pipette etwa 40 ccm chemisch reine Salzsäure einlaufen. Es ist gut, wenn man sich eines Becherglases mit Ausguss bedient, weil man dann die Salzsäure bequem durch den Ausguss zulaufen lassen kann. Nachdem die stürmische Kohlendioxydentwickelung vorüber ist, erwärmt man noch einige Zeit behutsam auf dem Sandbade, um das von der Flüssigkeit gelöste Kohlendioxyd zu entfernen, spritzt dann den unteren Boden des aufgelegten Uhrglases sauber ab und giesst den Inhalt des Becherglases, in welchem Flocken gallertartiger Kieselsäure schwimmen, in eine Platinschale [1]), die zweckmässig bis zum Rande gefüllt, 200 bis 250 ccm Wasser fasst. Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne gebracht ist, wobei man, besonders zuletzt, mit einem Glasstäbchen häufiger rührt, um die Bildung grösserer Klumpen, die leicht Flüssigkeit einschliessen, zu verhindern, erhitzt man, um die abgeschiedene Kieselsäure völlig unlöslich zu machen, noch kurze Zeit ($^1/_4$ Stunde) im Trockenschranke auf 110 bis 115° C. Den Inhalt der Schale befeuchtet man nach dem Erkalten gleichmässig mit concentrirter reiner Salzsäure, übergiesst mit heissem Wasser und filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure durch ein Filter. Dann wird mit heissem Wasser sorgfältig, zuerst durch Decantation, ausgewaschen, bis 10 Tropfen des Filtrats auf Silbernitratlösung nicht mehr reagiren. Die abgeschiedene Kieselsäure wird im bedeckten Trichter im Trockenschranke bei 120° C. scharf getrocknet, dann vorsichtig mit der Federfahne in den Tiegel gebracht, das Filter wird an der Platinspirale verbrannt, bei aufgelegtem

[1]) Enthält das zu untersuchende Glas Mangan, was an der grünen Farbe der Schmelze leicht zu erkennen ist, so entwickelt sich natürlich beim Uebergiessen der Schmelze mit Salzsäure Chlor. Dieses muss durch längeres Kochen, oder bei Abwesenheit von Baryum oder Platin, durch Zusatz von wenig schwefliger Säure erst entfernt werden, ehe man die Flüssigkeit in die Platinschale giebt. Es geht sonst leicht Platin in Lösung und die Kieselsäure kann durch Kaliumplatinchlorid gelb gefärbt und zu hoch gefunden werden.

Deckel längere Zeit geglüht und nach dem Erkalten gewogen. — Das scharfe Trocknen der Kieselsäure ist nöthig, weil, wenn dieselbe noch Wasser enthält, dieses im Tiegel beim Glühen plötzlich entweicht, wobei die leichte Kieselsäure mit fortgerissen wird.

Bestimmung des Baryts. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure kann das Filtrat noch Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Calciumverbindungen (eventuell auch solche von Magnesium und Baryum) enthalten. Die Alkalien sind natürlich hier nicht bestimmbar. Von der Gegenwart oder Abwesenheit des Baryums überzeugt man sich durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure. Entsteht hierdurch sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag, so wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und im Ueberschuss mit Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens filtrirt man das abgeschiedene Baryumsulfat durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat Silberlösung nicht mehr trübt. In Gläsern deutscher, französischer etc. Abkunft wird kaum je Baryt gefunden werden, dahingegen bildet er einen nicht seltenen Bestandtheil englischer Gläser, da hier natürlich vorkommendes Baryumcarbonat (Witherit) vielfach als Flussmittel[1]) verwendet wird.

Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und Manganoxyds zusammen. Will man diese drei Körper nicht von einander trennen, sondern zusammen bestimmen, so erwärmt man das Filtrat von der Kieselsäure, beziehungsweise von dem Baryumsulfat, in einem Erlenmeyer'schen Kolben bis nahe zum Sieden, fügt kohlensäurefreie Ammoniakflüssigkeit (diese darf mit verdünnter Calciumchloridlösung keinen Niederschlag geben) bis zu eben deutlich wahrnehmbarem Geruche hinzu, setzt einen doppelt durchbohrten Gummikork mit zwei Röhren auf, wovon die eine bis auf den Boden des Kolbens, die andere weit über das Flüssigkeitsniveau ragt, und saugt mittelst der Wasserluftpumpe durch die erkaltete Flüssigkeit etwa 10 bis 15 Minuten einen langsamen Luftstrom, den man zuvor durch eine mit Brom und Wasser theilweise angefüllte Woulff'sche Flasche geleitet hat. Die Luft muss, um der Fällung von Kalk vorzubeugen, um sie vollständig von Kohlendioxyd zu befreien, zuvor durch Kalilösung geleitet werden. Der entstandene Niederschlag, welcher alles Eisen, alle Thonerde und das Mangan enthält, wird abfiltrirt, sehr gut ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen chlorfrei ist, getrocknet und nach dem Glühen bis zur Gewichtsconstanz gewogen. — Man wägt hier das Mangan als Oxyduloxyd, während es im Glase als Oxyd grösstentheils gelöst ist. Bei geringen Mengen begeht man jedoch keinen nennenswerthen Fehler, schon deshalb nicht, weil stets ein mehr oder minder grösserer Betrag des Mangans im Glase als Oxydul neben Oxyd gelöst ist.

---

[1]) Barythaltige Gläser sind leichtflüssig und besitzen einen den Bleigläsern ähnlichen hohen Glanz.

Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und des Manganoxyds einzeln. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht, der in zwei bis drei Tropfen Salzsäure wiederum gelöst wird. Man versetzt dann im Ueberschuss mit einer Lösung von Ammonacetat und erhitzt zum Sieden. Es fallen: Eisenoxyd und Thonerde als basisch essigsaure Salze, während alles Mangan in Lösung bleibt. Bei Vorhandensein grösserer Mengen Mangan muss der Niederschlag nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure gelöst und in gleicher Weise gefällt werden, wenn man sicher sein will, alles Mangan im Filtrate zu haben. — Der die basischen Acetate enthaltende Niederschlag wird heiss und möglichst schnell filtrirt und mit kochendem Wasser, dem man etwas Ammonacetat zufügt, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde überschüttet man im Tiegel mit etwas Kaliumcarbonat und einem Stückchen Aetzkali, bringt dasselbe vorsichtig zum Schmelzen und löst den Tiegelinhalt in Salzsäure auf. Die Lösung wird in einer Platinschale mit etwas Schwefelsäure versetzt und bis zur Entfernung der Salzsäure abgedampft. Nach dem Verdünnen mit Wasser reducirt man im Kohlensäurestrome das Eisen durch Zinkgranalien und bestimmt dessen Menge nach dem Erkalten durch titrirte Chamäleonlösung. Die Differenz ergiebt dann die Menge der Thonerde. Das Eisen in der Analyse als Eisenoxyd anzugeben ist ebenso falsch, wie wenn man das Mangan als Manganoxyd aufführt. Das Eisen ist grösstentheils als Eisenoxydul oder doch als Eisenoxydoxydul vom Glase gelöst, ebenso enthalten Mangangläser fast immer beide Oxydationsstufen.

Aus der vom Eisen und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wird das Mangan nun entweder mit gelblichem Schwefelammonium gefällt oder, und das ist die schnellere Methode, man übersättigt mit Ammoniak und leitet in eben angegebener Weise mit Bromdämpfen geschwängerte Luft hindurch. Das Mangan wird dann als Hydroxyd oder Hyperoxyd niedergeschlagen. Man filtrirt dieses ab, wäscht gut aus und kann es, wenn es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, glühen, wägen und als Oxyduloxyd in Rechnung bringen. Im anderen Falle löst man den Niederschlag nochmals in Salzsäure auf und fällt mit Natriumcarbonat als Mangancarbonat oder mit gelblichem Schwefelammonium als Mangansulfür. Beide Niederschläge werden nach dem Auswaschen und Trocknen durch starkes Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt und gewogen.

Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Das Filtrat von dem Manganhyperoxyd wird, sofern dasselbe nicht schon genügend Ammonchlorid enthält, schwach erwärmt und im starken Ueberschuss mit Ammonoxalat versetzt. Den sofort entstehenden Niederschlag von Calciumoxalat lässt man durch mehrstündiges Stehen an einem warmen Orte absitzen und filtrirt die über dem Niederschlage stehende Flüssig-

keit durch ein kleines Filter. Giebt das Filtrat mit Natriumphosphat nach einigem Stehen keinen Niederschlag, so ist kein Magnesium vorhanden und der Niederschlag kann auf das Filter gespült und ausgewaschen werden. Im anderen Falle giesst man die unter dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, so weit es geht, durch das Filter ab, löst den Niederschlag nochmals in Salzsäure, verdünnt mit Wasser, setzt Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss hinzu und fällt zum zweiten Male mit einer nicht zu geringen Menge Ammonoxalat. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtrirt man durch das erst benutzte Filter und wäscht das Calciumoxalat gut aus. Dieses kann nun entweder getrocknet und durch Erhitzen im Tiegel in Carbonat oder (bei geringen Mengen) durch starkes Glühen in Oxyd umgewandelt werden. Schneller gelangt man aber zum Ziele, wenn man den Niederschlag auf dem Filter in heisser verdünnter Schwefelsäure löst und kochend mit Chamäleonlösung titrirt. Das alle Magnesiumverbindungen enthaltende Filtrat wird zweckmässig auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeengt, worauf man Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und mit Natriumphosphat fällt.

Bestimmung der Schwefelsäure. Nur zuweilen kommt es vor, dass man in einem Glase die Schwefelsäure zu bestimmen hat. Mit Sulfat geschmolzene Gläser vermögen ja unter Umständen 2 Proc. Natriumsulfat zu lösen. In diesem Falle bringt man die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen Theile die Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchloridlösung, während man in dem anderen Theile die übrigen Bestandtheile ermittelt. (Selbstverständlich muss das zur Aufschliessung verwendete Kaliumcarbonat völlig frei von Sulfaten sein.)

Bestimmung der Alkalien. Die Alkalien müssen in einer besonderen Probe durch Aufschliessen mit Flusssäure bestimmt werden. Man bedient sich am zweckmässigsten hierzu des Ammonfluorids. 1 bis 2 g des feinst zerriebenen Glases werden mit der sechsfachen Menge des Salzes unter Zusatz von einer geringen Menge Wasser gelinde erwärmt und schliesslich bis zur schwachen Rothgluth so lange erhitzt, wie noch Dämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, diese wird schliesslich durch gelindes Glühen entfernt. Die zurückbleibende Salzmasse wird mit heissem Wasser übergossen und kurze Zeit digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit, gleichgültig ob klar oder getrübt, wird nun bis zur stark alkalischen Reaction mit gesättigtem reinem Barytwasser versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlages darf ferner hinzugefügte Barytlösung keine Trübung mehr hervorrufen. In die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird nun Kohlendioxyd geleitet und hierauf einige Zeit siedend erhalten. Das Filtrat enthält jetzt die Alkalien als Carbonate, aber auch stets noch ganz geringe Mengen Baryt. Um letzteren sicher zu entfernen, dampft man die Flüssigkeit zur Trockne, nimmt mit Wasser wieder auf und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, in einer Platinschale eingedampft,

der die Chloralkalien enthaltende Rückstand wird schwach geglüht und gewogen.

Ist Kalium neben Natrium zugegen, so muss dieses in bekannter Weise durch Platinchlorid gefällt und besonders gewogen werden.

Eine weit einfachere Bestimmung des Alkaligehaltes in Gläsern, wie Silicaten überhaupt, ist die folgende: Das fein gepulverte Glas wird innig mit der achtfachen Menge reinen Baryumcarbonats gemischt und im Tiegel längere Zeit auf heftige Weissgluth erhitzt. Der gesinterte Tiegelinhalt wird mit Wasser ausgekocht und die abfiltrirte, siedend heisse Lösung mit Kohlendioxyd zur Fällung des Calciums und Baryums behandelt. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wird zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser aufgenommen und eventuell von einem bleibenden Rückstande abfiltrirt. Die jetzt erhaltene Lösung dampft man ein, der geglühte Rückstand ergiebt die Menge des Alkalichlorids. Da man jedoch hier niemals mit Sicherheit weiss, ob die Aufschliessung eine vollständige gewesen, so ist bei genauen Analysen die Aufschliessung mit Ammonfluorid vorzuziehen.

Analyse bleihaltiger Gläser. Uebersicht. Im Wesentlichen wird die Analyse von Gläsern, welche an Stelle des Kalkes ganz oder theilweise Bleioxyd enthalten, in derselben Weise ausgeführt, wie bei den bleifreien Gläsern angegeben ist.

Das Aufschliessen darf hier, wie bereits oben bemerkt worden ist, nur mit der alleräussersten Vorsicht im Platintiegel vorgenommen werden. Nur wenn man den Tiegel in die äusserste Spitze einer stark mit Luft versetzten Gasflamme bringt, wie solches leicht mittelst des Muenke-Brenners zu erreichen ist, lässt sich eine Reduction des abgeschiedenen Bleioxyds verhindern, und der sonst sicheren Zerstörung des Platintiegels wirksam vorbeugen. Bei Anwendung eines Porcellantiegels kann zwar ohne Gefahr die Bleibestimmung richtig ausgeführt werden, aber Kieselsäure, Thonerde und eventuell auch Kalk findet man zu hoch, da ja Glasur und Masse des Porcellantiegels zugleich mit aufgeschlossen werden. Nach dem Aufschliessen verfährt man mit dem Tiegelinhalte wie bei der Analyse bleifreier Gläser angegeben worden, nur wird in diesem Falle, der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids halber, nicht mit Salzsäure sondern mit Salpetersäure angesäuert. Das zur Aufschliessung verwendete Alkalicarbonat muss frei von Chloriden sein, weil sonst beim Abdampfen mit Salpetersäure die Platinschale in Folge der Bildung von Königswasser angegriffen wird. Sollte das der Untersuchung unterzogene Glas neben Bleioxyd auch gleichzeitig Zinnoxyd enthalten, wie dieses z. B. bei den Emaillen ja sehr häufig der Fall ist, so muss mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedene Kieselsäure sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen werden; das Ansäuern mit Salpetersäure würde veranlassen, dass das Zinnoxyd mit der Kieselsäure zusammen nach dem Abdampfen hinterbleibt.

Bestimmung des Bleioxyds. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und bis zur Verjagung der Salpetersäure auf dem Wasserbade abgedampft. Das abgeschiedene Bleisulfat wird abfiltrirt und, zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, ausgewaschen u. s. w. Ist neben Blei zugleich noch Baryt vorhanden, so wird das Blei mit Schwefelwasserstoff, dann im Filtrat der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

Bestimmung der übrigen Bestandtheile in Bleigläsern. Diese erfolgt in derselben Weise, wie unter der Analyse bleifreier Gläser angegeben worden ist.

SECHSTE GRUPPE.

STÄRKE, DEXTRIN, ZUCKER, GÄHRUNGSGEWERBE.

INHALT.

XVI.

Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Rübenzucker.

---

1) Stärke.

Uebersicht. Bei der Stärkefabrikation leitet man den Betrieb ohne Anwendung chemischer Reactionen, während das Rohmaterial sowohl wie das Erzeugniss regelmässig untersucht werden. Die Abfallproducte sind nicht Gegenstand der Prüfung seitens der Stärkefabriken, sondern der landwirthschaftlichen Versuchsstationen, da sie für die Landwirthschaft hervorragendes Interesse besitzen.

Rohstoff. Der Rohstoff — Kartoffeln, Getreide — unterliegt der Bestimmung des Stärkemehlgehaltes. — Die Reinheit einiger Hülfsrohstoffe zu prüfen, ist empfehlenswerth.

Erzeugniss. Zur Untersuchung der Stärke genügt in der Regel eine Wasserbestimmung. Gute, lufttrockene Handelsstärke soll nur 18 Proc. Wasser enthalten; wird die Stärke jedoch „grün“ (d. h. ohne besonders getrocknet zu sein) an Stärkezuckerfabriken abgegeben, so darf der Wassergehalt bis 40 Proc. betragen. — Vielfach ist die Stärke Verfälschungen ausgesetzt, worauf man besonders zu achten hat.

Als Quellen wurden benutzt: Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, 4. Aufl., Berlin, Parey, 1886. Stohmann, Stärkefabrikation, Berlin, Wigandt, Hempel und Parey 1878. L. v. Wagner, Stärkefabrikation in Verbindung mit der Dextrin- und Traubenzuckerfabrikation, Braunschweig, Vieweg 1876. Schwackhöfer, Lehrbuch der landwirthschaftl.-chemischen Technologie. Wien, Faesi 1883. Zeitschrift für Spiritusindustrie, Berlin, Parey; sowie verschiedene andere Fachzeitschriften.

Rohstoff. Kartoffeln[1]). Für die Stärkefabrikation ist von Wichtigkeit ausschliesslich der Gehalt an Stärkemehl. In der Praxis erfolgt die Bestimmung desselben aus dem specifischen Gewicht der Kartoffeln. Obwohl diese Methode keine wissenschaftliche Schärfe besitzt, liefert sie bei leichter Ausführung doch brauchbare, annähernd richtige Resultate[2]). Sie beruht darauf, dass das spec. Gew. der Kartoffel in directem Verhältniss zu ihrem Stärkemehlgehalt steht. Für die Praxis sind Tabellen entworfen, aus welchen nach Bestimmung des spec. Gew. direct der Stärkemehlgehalt und die Trockensubstanz zu ersehen ist. Solche Tabellen rühren von Balling (auch Pohl) her, und finden sich noch jetzt vielfach im Gebrauch. Balling's Zahlen sind insofern nicht genau, weil sich dieselben nur auf lufttrockene Substanz und nicht auf eine bei 100° erhaltene Trockensubstanz beziehen. Auf letztgenannter Grundlage haben Holdefleiss und später Heidepriem neue Tabellen aufgestellt, welche jedoch sehr von einander abweichen.

Behrend, Märcker und Morgen[3]) haben auf Grund verbesserter analytischer Methoden neue Tabellen berechnet, welche wir umstehend mittheilen.

Behrend, Märcker und Morgen's Arbeiten zeigen, dass die Methode der Bestimmung des Stärkemehles nach dem spec. Gew. in ihrer Genauigkeit und Zuverlässigkeit sehr überschätzt worden ist. Der Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln ist nämlich bei gleichem spec. Gew. kein constanter, sondern schwankt um $\pm$ 0,5 bis $\pm$ 1,0 Proc., eine Thatsache, welche wesentlich dadurch bedingt wird, dass in den Kartoffeln lufterfüllte Räume in grösserer oder geringerer Menge vorkommen, welche das spec. Gew. stark beeinflussen, weit stärker als geringe Schwankungen in der Zusammensetzung der Trockensubstanz selbst.

---

[1]) Die chemische Zusammensetzung der Kartoffeln ist nach J. König, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, folgende:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche
Mittel . . .	75,48	1,95	0,15	20,69	0,75	0,98
Maximum .	82,86	3,66	0,31	21,24	1,37	1,45
Minimum .	68,29	0,57	0,03	18,75	0,28	0,53

[2]) Genaue Darlegung der Entwickelung dieser Methode siehe Landwirthschaftliche Jahrbücher 1877. Supplementband: Holdefleiss, Ueber die Werthbestimmung der Kartoffeln.

[3]) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879, 361. Agricultur-chem. Centralblatt 1880, 452.

Tabelle I.

Bestimmung des Procent-Trockensubstanz- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewichte nach Behrend, Märcker und Morgen.

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Stärkemehl Proc.
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16.6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17.3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25.2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

Tabelle II.

Vergleich der von Behrend, Märcker und Morgen gewonnenen Zahlen für den Trockensubstanz- und Stärkegehalt gegen Holdefleiss' Angaben.

Specif. Gew.	Trockensubstanz nach Behrend, Märcker u. Morgen Proc.	Trockensubstanz nach Holdefleiss Proc.	Differenz Proc.	Stärkemehl nach Behrend, Märcker u. Morgen Proc.	Stärkemehl nach Holdefleiss Proc.	Differenz Proc.
1,080	19,7	19,5	— 0,2	13,9	15,4	+ 1,5
082	20,1	19,8	— 0,3	14,3	15,6	+ 1,3
084	20,5	20,2	— 0,3	14,7	15,9	+ 1,2
086	20,9	20,5	— 0,4	15,1	16,2	+ 1,1
088	21,4	20,9	— 0,5	15,6	16,5	+ 0,9
1,090	21,8	21,3	— 0,5	16,0	16,9	+ 0,9
092	22,2	21,7	— 0,5	16,4	17,2	+ 0,8
094	22,7	22,2	— 0,5	16,9	17,6	+ 0,7
096	23,1	22,6	— 0,5	17,3	18,0	+ 0,7
098	23,5	23,0	— 0,5	17,7	18,4	+ 0,7
1,100	24,0	23,5	— 0,5	18,2	18,8	+ 0,6
102	24,4	23,9	— 0,5	18,6	19,2	+ 0,6
104	24,8	24,4	— 0,4	19,0	19,6	+ 0,6
106	25,2	24,9	— 0,3	19,4	20,0	+ 0,6
108	25,7	25,4	— 0,3	19,9	20,4	+ 0,5
1,110	26,1	25,8	— 0,3	20,3	20,9	+ 0,6
112	26,5	26,3	— 0,2	20,7	21,3	+ 0,6
114	26,9	26,8	— 0,1	21,1	21,7	+ 0,6
116	27,4	27,3	— 0,1	21,6	22,2	+ 0,6
118	27,8	27,8	± 0,0	22,0	22,6	+ 0,6
1,120	28,3	28,2	— 0,1	22,5	23,1	+ 0,6
122	28,7	28,7	± 0,0	22,9	23,5	+ 0,6
124	29,1	29,2	+ 0,1	23,3	23,9	+ 0,6
126	29,5	29,7	+ 0,2	23,7	24,3	+ 0,6
128	30,0	30,1	+ 0,1	24,2	24,8	+ 0,6
1,130	30,4	30,6	+ 0,2	24,6	25,2	+ 0,6
132	30,8	31,1	+ 0,3	25,0	25,6	+ 0,6
134	31,3	31,5	+ 0,2	25,5	26,0	+ 0,5
136	31,7	31,9	+ 0,2	25,9	26,4	+ 0,5
138	32,1	32,4	+ 0,3	26,3	26,7	+ 0,4
1,140	32,5	32,8	+ 0,3	26,7	27,1	+ 0,4
142	33,0	33,2	+ 0,2	27,2	27,4	+ 0,2
144	33,4	33,6	+ 0,2	27,6	27,8	+ 0,2
146	33,8	34,0	+ 0,2	28,0	28,1	+ 0,1
148	34,3	34,4	+ 0,1	28,5	28,4	— 0,1
1,150	34,7	34,7	± 0,0	28,9	28,7	— 0,2

Tabelle zum Vergleich des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln, bestimmt aus dem spec. Gew., und zwar nach Balling, Holdefleiss und nach Behrend, Märcker und Morgen.

Specifisches Gewicht	Stärkemehlgehalt nach Balling	Stärkemehlgehalt nach Holdefleiss	Stärkemehlgehalt nach Behrend, Märcker und Morgen	Specifisches Gewicht	Stärkemehlgehalt nach Balling	Stärkemehlgehalt nach Holdefleiss	Stärkemehlgehalt nach Behrend, Märcker und Morgen
1,083	14,73	15,77	14,5	1,116	22,54	22,18	21,6
1,085	15,19	16,07	14,9	1,119	23,27	22,83	22,5
1,087	15,65	16,38	15,4	1,122	24,01	23,49	22,9
1,092	16,81	17,23	16,4	1,124	24,50	23,92	23,3
1,094	17,28	17,59	16,9	1,125	24,75	24,13	23,5
1,097	17,99	18,16	17,5	1,126	24,99	24,34	23,7
1,098	18,23	18,36	17,7	1,127	25,24	24,55	24,0
1,102	19,17	19,16	18,6	1,129	25,75	24,97	24,4
1,104	19,65	19,58	19,0	1,132	26,49	25,58	25,0
1,106	20,13	20,01	19,4	1,135	27,24	26,17	25,7
1,108	20,61	20,43	19,9	1,139	28,24	26,91	26,5
1,109	20,85	20,65	20,1	1,140	28,49	27,09	26,7
1,110	21,09	20,86	20,3	1,142	28,99	27,44	27,2
1,112	21,57	21,30	20,7	1,146	29,99	28,09	28,0
1,113	21,81	21,52	20,9	1,151	31,24	28,80	29,1
1,114	22,05	21,74	21,1	1,156	32,49	29,39	30,2

Die Differenz zwischen dem Trockensubstanz- und dem Stärkemehlgehalt ist im Mittel eine ziemlich constante Zahl, nämlich 5,752, was daher rührt, dass die ausser Stärkemehl in der Kartoffel vorhandenen Stoffe nur geringen Schwankungen unterliegen.

Die Fehlergrenze der Stärkemehlbestimmung aus dem specif. Gew. ist eine sehr weite und schwankt zuweilen zwischen $\pm$ 1 bis $\pm$ 2 Proc., so dass z. B. eine Kartoffel, welche nach ihrem specif. Gew. 20 Proc. Stärkemehl enthalten sollte, 22 oder nur 18 Proc. enthalten kann. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass der Stärkemehlgehalt der Trockensubstanz der Kartoffel kein constanter ist. Derselbe kann zwischen 71 und 80 Proc. der Trockensubstanz betragen. Das spec. Gew. ist daher wohl ein zuverlässiger Ausdruck für den Trockensubstanzgehalt, aber nicht für den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln.

Methoden der Bestimmung des specifischen Gewichts. Zur Bestimmung des spec. Gew. von festen Körpern kann man sich zweier Methoden bedienen: der indirecten und der directen.

Indirecte Methode. Bei dieser wird das spec. Gew. einer Flüssigkeit dem des festen Körpers gleich gemacht; man hat dann nur nöthig, das spec. Gew. der Flüssigkeit, sei es durch Aräometer (man bedient sich vielfach der Balling'schen Saccharimeter; s. „Zucker" S. 162), sei es nach irgend einer anderen Methode, zu ermitteln. Zur Ausführung des Versuches mit Kartoffeln bedient man sich einer Kochsalzlösung. Etwa 2 Liter einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kochsalzlösung giesst man in ein 5 bis 6 Liter fassendes Glasgefäss und bringt die zu untersuchenden Kartoffeln hinein. Letztere müssen das richtige Durchschnittsmuster einer grösseren Menge darstellen (worauf besonders zu achten ist, da der Stärkemehlgehalt der einzelnen Kartoffelknollen zwischen 9 und 28 Proc. schwankt) und müssen vor dem Eintragen in die Lösung gewaschen und mit einem weichen Tuche abgetrocknet sein. Der Versuch wird so geleitet, dass unter fortwährendem Umrühren so lange Wasser zugesetzt wird, bis die Hälfte der Kartoffeln (man verwendet 20 bis 30 Stück) an der Oberfläche schwimmt, die andere Hälfte untersinkt. Das spec. Gew. der Flüssigkeit, welches man hierauf ermittelt, entspricht dem mittleren spec. Gew. der untersuchten Kartoffeln; aus demselben ist nach den S. 107 u. 108 angeführten Tabellen der Stärkemehlgehalt zu ersehen. Die Methode ist von Fresenius und Schulze angegeben und von Krocker in die Praxis eingeführt worden, welcher auch ein Aräometer construirt hat. Auf grosse Zuverlässigkeit macht diese Methode keinen Anspruch.

Fig. 23.



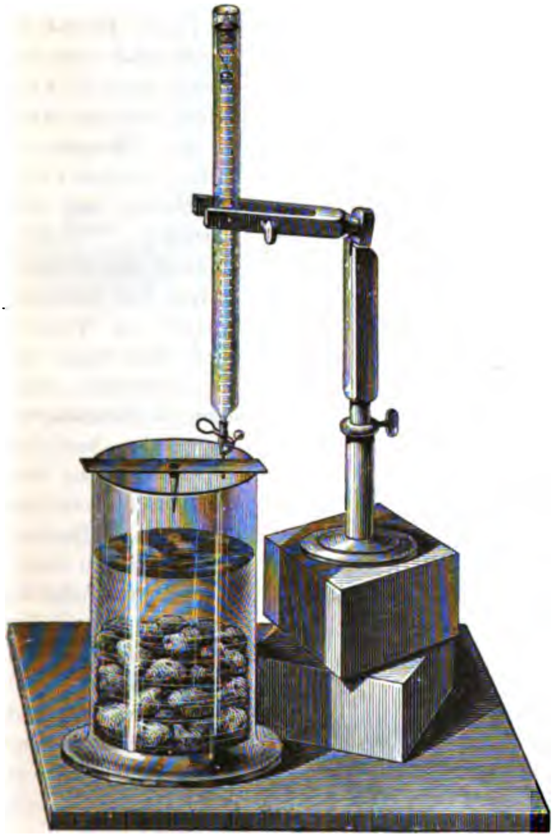
Directe Methoden. Das spec. Gew. lässt sich bekanntlich durch die Formel $s = \frac{g}{v}$ ausdrücken, d. h. dasselbe wird dadurch ermittelt, dass das bekannte absolute Gewicht (g) des Körpers durch das Gewicht des von ihm verdrängten Wassers (v) dividirt wird.

Methode von Stohmann [1]). Dieselbe ist auf Messung des durch eine Anzahl Kartoffeln verdrängten Wasservolumens gegründet. Der höchst einfache

[1]) Journal für Landwirthschaft 1859, 206.

Apparat (Figg. 23 und 24) besteht aus einem 3 Liter fassenden Glascylinder, in welchen Wasser gegossen wird, dessen Volumen man mit Hülfe einer an einen Metallstreifen gelötheten Spitze einstellt und bestimmt. Anfangs kann man das Wasser aus geaichten Messgefässen eingiessen, wenn jedoch der Einstellungspunkt nahe erreicht ist, muss man dasselbe aus einer Pipette oder Bürette zufliessen lassen. Der Einstellungspunkt ist scharf zu erkennen, da beim Ende der Füllung sich ein Tropfen Wasser durch Adhäsion an der Metallspitze emporzieht. Wird nun in den Cylinder eine gewogene Menge Kartoffeln gelegt und darauf bis zur Metallspitze Wasser hinzugefüllt, so ergiebt sich aus dem Wenigerverbrauch an Wasser der Raum, welchen die Kartoffeln einnahmen.

Fig. 24.



Beispiel. Der bis zur Spitze mit Wasser gefüllte Cylinder enthalte 1875 ccm; nach Einfüllung von 750 g Kartoffeln in denselben waren zur Füllung bis zur Spitze nur 1203 ccm nöthig. Das Volum von 750 g Kartoffeln betrug also 1875 — 1203 = 672 ccm; ihr specifisches Gewicht daher $\left(\text{nach der Formel } s = \frac{g}{v}\right)$ $\frac{750}{672} = 1{,}115$. Dies entspricht nach der Tabelle von Behrend, Märcker und Morgen 21,4 Proc. Stärkemehl.

Schertler[1]) hat den Stohmann'schen Apparat dahin abgeändert (Fig. 25, a. f. S.), dass der Niveauunterschied zwischen Wasser und Wasser + Kartoffeln durch eine Stellschraube mit angedrehter Spitze gemessen und sofort an einer Scala abgelesen werden kann.

[1]) Schertler, Anwendung des spec. Gew. als Mittel zur Werthbestimmung von Kartoffeln etc. Wien 1873. Hartleben.

Apparat von Schwarze. Einen einfachen, aber nach Nobbe keine richtigen Resultate gebenden Apparat hat Schwarze [1]) construirt. Bei letzterem wird die durch eine gewogene Menge Kartoffeln verdrängte und durch ein angebrachtes Rohr abfliessende Wassermenge gemessen.

Fig. 25.



Als Vorsichtsmaassregel ist zu beachten, dass nur vollkommen gereinigte Kartoffeln angewendet werden dürfen, dass die Kartoffeln und das Wasser eine Temperatur haben, bei der keine Luftblasen an den Kartoffeln hängen bleiben (durch vorheriges Einsenken in Wasser zu vermeiden), und dass der Wasserspiegel sich immer in gleichmässiger Ruhe befindet. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln fallen die Bestimmungen genau aus.

Hydrostatische Wagen. Die in der Praxis am häufigsten angewendeten Methoden beruhen auf der directen Bestimmung des Volumens der Kartoffeln durch Wägung unter Wasser. Erforderlich ist, die Kartoffeln in der Luft und in Wasser zu wägen; dividirt man dann den Zahlenwerth des Gewichts in der Luft durch den Zahlenwerth des Gewichts in Wasser, so erhält man das specifische Gewicht.

Diesem Zweck entsprechende Wagen haben Balling und Fesca [2]) (Fig. 26) construirt. Die Ausführung der Bestimmung leuchtet hin-

---

[1]) Die Kartoffel und ihre Cultur. Amtlicher Bericht über die Kartoffelausstellung zu Altenburg 1875, von Nobbe etc. Berlin 1876.

[2]) Balling, Branntweinbrennerei 1865, Bd. I, 305.

länglich aus der Zeichnung ein. Bei der Tarirung muss der Drahtkorb unter Wasser tauchen; nach derselben werden die Kartoffeln im Luft-

Fig. 26.

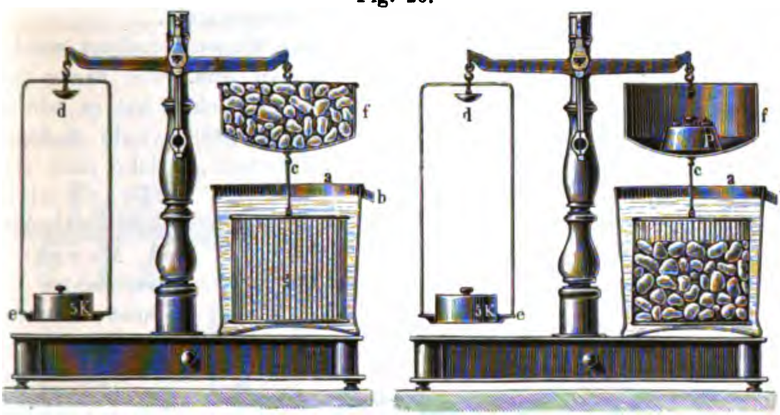


Fig. 27.



korbe (gewöhnlich 5 kg) und darauf unter Wasser gewogen (in dem Drahtkorbe), d. h. die Wage wird von Neuem ins Gleichgewicht gebracht. Das hierzu nöthige Gewicht *P* (sogenanntes Wassergewicht) repräsentirt das Gewicht des durch 5 kg verdrängten Wassers (*v*). Als specifisches Gewicht ergiebt sich also $\left(\text{nach der Formel } s = \frac{g}{v}\right) \frac{5}{P}$.

Hurtzig hat die Fesca'sche Wage zum schnelleren Gebrauche zur Federwage (Fig. 27) und Schwarzer zur Decimalwage mit einem Laufgewicht und einer Theilung auf dem längeren Balken, an welchem gleich die Stärkeprocente abzulesen sind, umgestaltet (Fig. 28, a. f. S.). Eine sehr grosse Decimalwage, welche gleich mit dem Wasserbehälter verbunden ist, hat Reimann[1]) angege-

[1]) Kohlrausch, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ung. Monarchie 1877, 769.

fertigt (Fig. 29). Meistens sind den Wagen Tabellen (von Fesca oder Balling) beigegeben, aus denen man unmittelbar aus dem Gewicht des verdrängten Wassers den Stärkemehlgehalt ersehen kann. Auf die Ungenauigkeit dieser Tabellen wurde bereits hingewiesen.

Auch Holdefleiss hat Tabellen für diese Wagen berechnet, welche ebenfalls, wie bereits mitgetheilt ist, ungenau sind. Bei Bezug der Apparate ist auf diesen Umstand zu achten. Märcker hat in seinem Handbuch für Spiritusindustrie (Berlin, Parey 1886, vierte Auflage) eine neue Tabelle (Seite 116 und 117) mitgetheilt, welche nach den Behrend'schen, Märcker'schen und Morgen'schen Zahlen berechnet worden ist.

Fig. 28.



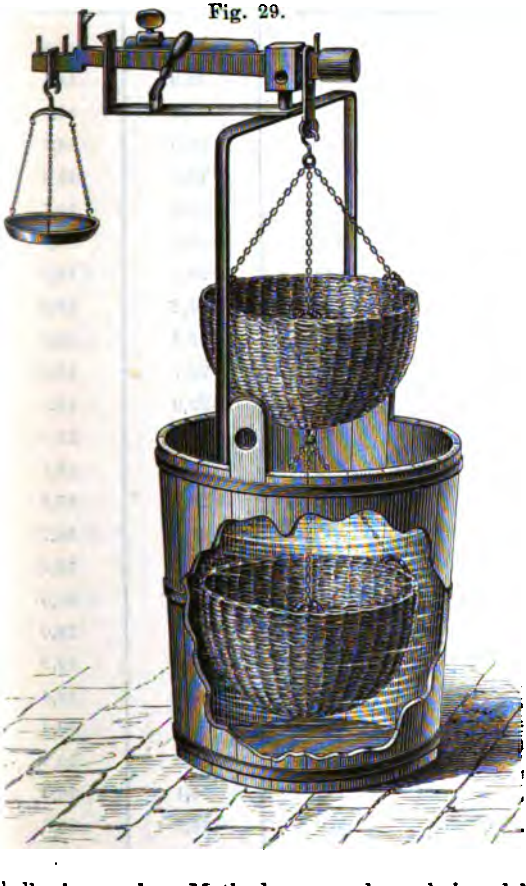
Bei Benutzung der Wagen sind einige Vorsichtsmassregeln zu beobachten, wenn das Resultat ein richtiges sein soll. Die Kartoffeln müssen gut gereinigt, gebürstet und mit einem Tuche abgetrocknet sein. Zum Wägen der Kartoffeln in Wasser bediene man sich nicht des meistens harten Brunnenwassers, sondern benutze Regenwasser; die Temperatur desselben muss 17,5° C. (14° R.) sein, da nur für diese Temperatur die Tabellen berechnet sind; der Drahtkorb muss vor dem Wägen und während desselben gleich tief in Wasser eintauchen. Ein genaues Einstellen ist am besten mittelst zerschnittener Kartoffeln zu erreichen. Bei trockenfaulen Kartoffeln sind die von der Trockenfäule befallenen Theile auszuschneiden; nassfaule, erfrorene, verdorbene, unreife oder stark gekeimte Kartoffeln sind von der Untersuchung auszuschliessen, weil die Tabellen nur auf Grund des specifischen Gewichts gesunder Kartoffeln berechnet sind.

Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege. Man bedient sich dieser Methode nicht in gewöhnlichen Stärkefabriken,

um so häufiger jedoch in den Fabriken, welche die gewonnene Stärke weiter auf Stärkezucker, Dextrin u. s. w. verarbeiten. Die Bestimmung besteht in einer Umwandlung des Stärkemehls in Zucker und in der Ermittelung des letzteren durch alkalische Kupferlösung nach Fehling. Die Darstellung der Lösung ist im Capitel „Traubenzucker" beschrieben (Seite 142).

Umwandlung der Stärke in Zucker. Das Stärkemehl der lufttrockenen Kartoffelsubstanz (2 g) wird durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (50 ccm einer einprocentigen Säure) in zugeschmolzenen Glasröhren oder besser in den von Lintner eingeführten Druckflaschen (sechs Stunden auf 115° C.) in Zucker übergeführt. Ein genaues Resultat ist jedoch durch directes Erhitzen mit Schwefelsäure nicht zu erhalten, da die in den Kartoffeln vorkommenden Pectinstoffe sowie die Cellulose ganz oder zum Theil durch Schwefelsäure in Zucker oder in Verbindungen umgewandelt werden, welche ebenfalls reducirend auf die Fehling'sche Lösung wirken. Nach Holdefleiss ist das auf angegebene Weise erhaltene Resultat, auf frische Substanz berechnet, um $1^1/_2$ Proc. Stärkemehl zu hoch. Derselbe hat deshalb eine andere Methode angegeben, bei welcher die Kartoffeln in der Wärme mit einem Lösungsmittel, Malzextract, behandelt werden. Dasselbe führt nur die Stärke in Zucker über, lässt aber die durch Schwefelsäure aufschliessbaren Theile des Markes ungelöst zurück. Delbrück bewirkte die Umwandlung durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, gelangte aber eben so wenig zu genauen Resultaten, wie Franke, welcher verdünnte Milchsäure, und Sievert, welcher verdünnte Weinsäure

Fig. 29.



Märcker's Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht mit Reimann's, Hurtzig's und Schwarzer's Wage.

Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl
2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln	Proc.	Proc.
187,5	562,5	750	375	19,7	13,9
190	570	760	380	19,9	14,1
192,5	577,5	770	385	20,3	14,5
195	585	780	390	20,5	14,7
200	600	800	400	21,2	15,4
202,5	607,5	810	405	21,4	15,6
205	615	820	410	21,6	15,8
207,5	622,5	830	415	22,0	16,2
210	630	840	420	22,2	16,4
212,5	637,5	850	425	22,4	16,6
215,0	645	860	430	22,7	16,9
217,5	652,5	870	435	22,9	17,1
220	660	880	440	23,3	17,5
222,5	667,5	890	445	23,5	17,7
225	675	900	450	23,7	17,9
227,5	682,5	910	455	24,0	18,2
230	690	920	460	24,2	18,4
232,5	697,5	930	465	24,4	18,6
235	705	940	470	24,8	19,0
237,5	712,5	950	475	25,0	19,2
240	720	960	480	25,2	19,4
242,5	727,5	970	485	25,5	19,7
245	735	980	490	25,9	20,1
247,5	742,5	990	495	26,1	20,3
250	750	1000	500	26,3	20,5
252,5	757,5	1010	505	26,5	20,7
255	765	1020	510	26,7	20,9
257,5	772,5	1030	515	26,9	21,1
260	780	1040	520	27,2	21,4
262,5	787,5	1050	525	27,4	21,6
265	795	1060	530	28,0	22,2
267,5	802,5	1070	535	28,3	22,5

Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von				Gehalt an Trockensubstanz Proc.	Gehalt an Stärkemehl Proc.
2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10 000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln		
270	810	1080	540	28,5	22,7
272,5	817,5	1090	545	28,9	23,1
275	825	1100	550	29,1	23,3
277,5	832,5	1110	555	29,3	23,5
280	840	1120	560	29,5	23,7
282,5	847,5	1130	565	29,8	24,0
285	855	1140	570	30,2	24,4
287,5	862,5	1150	575	30,4	24,6
290	870	1160	580	30,6	24,8
292,5	877,5	1170	585	30,8	25,0
295	885	1180	590	31,3	25,5
297,5	892,5	1190	595	31,5	25,7
300	900	1200	600	31,7	25,9
302,5	907,5	1210	605	32,1	26,3
305	915	1220	610	32,3	26,5
307,5	922,5	1230	615	32,5	26,7
310	930	1240	620	33,0	27,2
312,5	937,5	1250	625	33,2	27,4
315	945	1260	630	33,4	27,6
317,5	952,5	1270	635	33,8	28,0
320	960	1280	640	34,1	28,3
322,5	967,5	1290	645	34,3	28,5
325	975	1300	650	34,5	28,7
327,5	982,5	1310	655	34,9	29,1
330	990	1320	660	35,1	29,3
332,5	997,5	1330	665	35,4	29,6
335	1005	1340	670	35,8	30,0
337,5	1012,5	1350	675	36,0	30,2
340	1020	1360	680	36,2	30,4
342,5	1027,5	1370	685	36,4	30,6

in Anwendung brachte. Märcker und Morgen[1]) haben neuerdings folgende Methode ausgearbeitet: 3 g der fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 110 ccm fassenden

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1885.

Metallgefäss 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzextract (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Miuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbade bei 70° C. erwärmt. Alsdann fügt man 5 ccm einprocentige Weinsäure hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann 0,1 Proc. Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt eine halbe Stunde auf drei Atmosphären. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70° C. warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzextract; nach 20 Minuten ist nunmehr sämmtliches Stärkemehl gelöst; man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen 250 ccm-Kolben, filtrirt nach etwa einer Viertelstunde ab und invertirt 200 ccm hiervon mit 15 ccm Salzsäure von genau 1,125 specif. Gew. in bekannter Weise. Nach zweistündigem Kochen bringt man die invertirte Flüssigkeit in eine Einhalbliterflasche, neutralisirt die Salzsäure mit Kali- oder Natronlauge, füllt bis zur Marke auf und verwendet von dieser Lösung 50 ccm (= 0,24 g Substanz) zur Reduction der Fehling'schen Lösung. Die in den zugesetzten 10 ccm Malzextract enthaltene Kohlehydratmenge ist bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Fig. 30.



Zu dieser Verfahrungsweise ist noch Folgendes zu bemerken: Bei der Verkleisterung ist Klümpchenbildung durch Umrühren mit einem Glasstäbchen zu vermeiden; die Verf. sind zum Malzextract als Verflüssigungsmittel zurückgekehrt, da kein anderes Mittel existirt, welches die sonstigen Bestandtheile der Kartoffeln nicht angreift; sie halten den Weinsäurezusatz für nothwendig, weil sich Dextrose, Maltose und Dextrine in neutralen Lösungen unter Braunfärbung zersetzen, wenn sie auch nur kurze Zeit einem Drucke ausgesetzt werden; hingegen findet in

schwach sauren Lösungen selbst bei vier Atmosphären Druck keine Zersetzung statt, die Lösungen bleiben farblos. Das Zudecken der Gefässe im Soxhlet'schen Dampftopf ist nöthig, weil der Inhalt der Gefässe beim Abkühlen zum lebhaften Sieden kommt. Metallschälchen und Metallgefässe sind anzuwenden, weil Glasgefässe im Soxhlet'schen Dampftopf leicht springen und angegriffen werden.

Der Soxhlet'sche Dampftopf (Fig. 30) wird durch die Zeichnung verständlich. Steht kein Soxhlet'scher Dampftopf zur Verfügung, so kann auch mit Lintner'schen Druckflaschen gearbeitet werden. Abbildung mit Beschreibung der Lintner'schen Druckflasche siehe im Capitel Bier. Den zweiten Malzaufguss halten Märcker und Morgen für nöthig, da zuweilen kleine Theile Stärkemehl der Umwandlung entgehen. Bei der Neutralisation ist zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht alkalisch werden darf, da die Alkalien auf die Dextrose und Maltose einwirken; am besten ist es, sich titrirter Lösungen zu bedienen. — In Bezug auf den Malzextract ist zu erwähnen, dass der Dextrosewerth desselben festzustellen ist; deshalb invertirt man 50 ccm Malzextract (mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure), füllt auf 250 ccm auf und verwendet 50 ccm (= 10 ccm Substanz) zur Reduction.

Die gefundene Menge des reducirten Kupfers wird nach der Allihn'schen Tabelle (s. dieselbe beim Traubenzucker S. 150) auf Dextrose und diese auf Stärkemehl berechnet, wobei zu beachten ist, dass 180 Theile Dextrose 162 Theilen Stärkemehl entsprechen.

Beispiel. 3 g Substanz à 250 ccm, davon 200 ccm invertirt, aufgefüllt zu 500 ccm, davon 50 ccm mit Fehling'scher Lösung reducirt = 0,24 g Substanz gaben 0,363 Kupfer = 0,1917 Dextrose nach Allihn.

50 ccm Malzextract invertirt, aufgefüllt zu 250, davon 50 ccm reducirt, gaben 0,189 Kupfer = 0,968 Dextrose in 10 ccm, entsprechend 0,0078 in 0,8 ccm.

Dextrosewerth insgesammt 0,1917
ab für 0,8 ccm Malzextract 0,0078
in 0,24 g Substanz: 0,1839 Dextrosewerth,
= 0,1655 Stärkewerth,
= 68,9 Proc. Stärkemehl.

Die Controlbestimmungen in derselben Substanz stimmen bis auf 0,2 Proc. überein (1 mg Kupfer = 0,2 Proc. Stärkewerth), eine Uebereinstimmung, welche bei den anderen Methoden nicht zu erlangen ist.

Enthalten die Kartoffeln viel Zucker, so muss derselbe für sich bestimmt und in Abzug gebracht werden. 10 g der trockenen Substanz werden einige Stunden lang mit kaltem Wasser unter häufigem Umschütteln digerirt; man filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und dampft das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Darauf fügt man eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu, um Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln, kocht auf und behandelt mit Fehling'scher Lösung. Eine dem hier gefundenen Zucker entsprechende Menge Stärkemehl ist bei der Hauptuntersuchung auf Stärkemehl zu viel gefunden worden und daher jetzt in Abzug zu bringen.

180 Theile Dextrose entsprechen 162 Theilen Stärkemehl.

Getreide. *Uebersicht.* In grösserem Maassstabe wird Weizen, Mais und Reis, in geringen Mengen werden Roggen, Gerste, Hafer und Buchweizen zur Stärkefabrikation verwendet.

a) Weizen. Zur Stärkegewinnung eignen sich nur Triticum vulgare, T. turgidum und T. spelta. Nach den Eigenschaften des Kornes werden drei Gruppen unterschieden: 1) harter, glasiger Weizen mit dichtem hornartigem Korn, welches wenig Stärkemehl, aber viel Kleber enthält; 2) weicher Weizen mit weichem mattweissem Korn; dasselbe ist sehr stärkemehl- und wenig kleberhaltig; 3) halbharter Weizen, welcher die Mittelstellung zwischen beiden genannten einnimmt.

Die chemische Zusammensetzung des Weizens ist nach König folgende:

	Mittel	Maximum	Minimum
Wasser	13,65	5,33	19,10
Stickstoffsubstanz	12,35	7,61	21,37
Fett	1,75	1,00	3,57
N-freie Extractstoffe	67,91	59,90	73,77
Holzfaser	2,53	1,24	6,84
Asche	1,81	0,52	2,68

Die Stickstoffsubstanzen sind von Ritthausen[1]) untersucht und bestehen aus fünf Verbindungen: Albumin, Gluten-Caseïn, Gluten-Fibrin, Mucedin und Gliadin; die letzten drei Proteïne bilden den eigentlichen Kleber. In Wasser löslich ist nur das Albumin. Der Klebergehalt (Gluten-Caseïn einbegriffen) schwankt in den verschiedenen Sorten zwischen 7,08 und 18,54 Procent.

Die stickstofffreien Extractstoffe bestehen aus 64,09 Proc. Stärkemehl, 1,44 Proc. Zucker, 2,38 Proc. Gummi und Dextrin (König).

b) Mais. Zur Fabrikation werden alle möglichen Arten verwendet.

Die chemische Zusammensetzung des Maiskornes ist nach König:

	Mittel	Maximum	Minimum
Wasser	13,2	22,40	7,40
Stickstoffsubstanz	9,85	13,90	5,54
Fett	4,62	8,89	1,61
Stickstofffreie Extractstoffe	68,41	74,92	60,49
Holzfaser	2,49	8,52	0,76
Asche	1,51	3,93	0,61

Die Stickstoffsubstanz besteht neben Legumin und Albumin vorwiegend aus Pflanzen-Fibrin, welches dem Maiskorn die hornartige Beschaffenheit giebt. Das Fett, wesentlich in den Keimen concentrirt, ist flüssig, von hellgelber Farbe und enthält nach König neben Glycerin in der Hauptsache Oel- und Stearinsäure.

Die stickstofffreien Extractstoffe setzen sich nach König aus 58,96 Stärke, 4,59 Zucker und 3,23 Dextrin zusammen.

c) Reis. Die chemische Zusammensetzung des geschälten Reises ist nach E. von Wolff:

Wasser 14,0, Asche 0,3, Rohproteïn 7,7, Rohfaser 2,2, stickstofffreie Extractstoffe 75,4, Rohfett 0,4.

---

[1]) Ritthausen, Die Eiweisskörper der Getreidearten. Bonn, Cohen, 1872.

Von den übrigen selten und nur ausnahmsweise zur Fabrikation benutzten Cerealien sei nur der Gehalt an Wasser und Stärkemehl (inclusive der anderweitigen N-freien Extractstoffe) nach König mitgetheilt:

	Stärkemehl	Wasser
Roggen	67,81	15,06
Hirse (geschält)	67,75	10,97
Gerste	64,93	13,77
Hafer	57,78	12,37
Buchweizen (ungeschält)	55,81	11,93

Der Stärkemehlgehalt normaler und trocken eingebrachter Cerealien ist Schwankungen viel weniger unterworfen, als derjenige der Kartoffeln; in Folge dessen unterbleibt meistens eine Untersuchung des Rohstoffes in den Fabriken, denn Maass und Gewicht desselben geben an sich einen hinreichenden Anhalt für Betrieb und Ausbeute. Der Untersuchung bedürfen jedoch Rohstoffe von nicht normaler Beschaffenheit (Bruchweizenkörner, Bruchreiskörner etc.[1]).

Bestimmung der Stärke als Dextrose. Die Bestimmung besteht in Löslichmachung des Stärkemehls, Ueberführung desselben in Dextrose, und in der Ermittelung der letzteren mittelst alkalischer Kupferlösung. Die Ausführung geschieht in derselben Weise, wie unter Kartoffeln (S. 115 ff.) angegeben ist. Nothwendig ist, dass die Getreidekörner äusserst fein gepulvert werden, weil die Stärke aus gröberen Stücken nicht vollkommen gelöst wird. Märcker und Morgen fanden z. B. bei ihren Versuchen in den auf üblichen Zerkleinerungsvorrichtungen gröblich vorbereiteten Substanzen 1,9 Proc. Stärkemehl zu wenig (0,43 bis 3,4 Proc.[2]).

Bestimmung der Stärke durch Abscheidung des Stärkemehls. Handelt es sich beim Einkauf darum, verschiedene Weizensorten in Bezug auf ihren Stärkemehlgehalt zu vergleichen, so kann dies durch Abscheidung der Stärke in genommenen Proben geschehen. 100 g Weizenkörner werden mit Wasser vollständig durchweicht, in einem Mörser zu Brei zerquetscht, und letzterer in einem Tuche unter Wasser geknetet. Das milchig gewordene Wasser wird gesammelt und mit dem Kneten so lange fortgefahren, bis bei erneutem Zusatz von Wasser dasselbe nicht mehr milchig erscheint. Nach 12 Stunden hat sich die Stärke abgesetzt; man filtrirt sie ab, trocknet sie in einer flachen Schale an der Luft oder bei geringer Wärme und wägt. Das Gewicht giebt den Gehalt an Rohstärke an, welcher noch Kleber, Kleberstärke u. s. w. beigemengt sind. Der Kleber kann durch Zusatz von Essigsäure zum Wasser vor dem Trocknen entfernt werden.

[1]) Das Nasswerden der Getreidearten auf dem Felde ist auf den Stärkemehlgehalt derselben ohne Einfluss, sobald nur ein baldiges Trocknen erfolgt. Ist gedoch der Keimungsprocess bereits eingetreten, so findet eine beträchtliche Abnahme des Stärkemehls durch Umwandlung in lösliche Kohlenhydrate (Maltose, Dextrose) statt.

[2]) Märcker bedient sich zur Zerkleinerung der Substanzen einer kleinen Mühle, welche der Mechanikus Dreefs (Halle) nach M.'s Angaben anfertigt. S. auch Märcker's Handbuch für Spiritusindustrie. Berlin 1886.

Maischextractbestimmung nach Balling. Eine technische, leicht ausführbare, aber nur annähernd richtige Resultate liefernde Methode ist die von Balling angegebene Maischextractbestimmung. 50 g fein zerkleinerte Körner werden mit 500 ccm Wasser bis zur vollkommenen Verkleisterung gekocht; man lässt bis auf 60° C. (Maischtemperatur) abkühlen und setzt 100 ccm klar filtrirten Malzextract (bereitet aus 100 g Grün- oder Trockenmalz und 1 Liter Wasser) hinzu; hierauf wird zur Ueberführung der Stärke in Zucker vier bis fünf Stunden lang auf dem Wasserbade bei 60° digerirt und nach dem Erkalten zu 1 Liter aufgefüllt. Man filtrirt die Flüssigkeit, bestimmt das specif. Gew. der erhaltenen Maische und bringt die Saccharimeteranzeige des Malzaufgusses in Abzug (s. Cap. Rübenzucker, S. 162). Will man noch genauer verfahren, so werden 100 ccm des Filtrates zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen. Selbstverständlich ist auch hier vom erhaltenen Trockengewicht die durch den Malzaufguss hinzugekommene Menge in Abzug zu bringen; dieselbe ist direct durch Eindampfen und Trocknen bei 100° C. zu ermitteln. Die gefundene Menge Trockensubstanz muss auf Stärkemehl umgerechnet werden, weil die Stärke beim Verzuckerungsprocess Wasser aufgenommen hat und, wie Märcker annimmt, nach folgender Gleichung zerfallen ist:

$$4\,C_6H_{10}O_5 + 2\,H_2O = C_{24}H_{44}O_{22}\ \text{(Maltose + Dextrin)},$$

d. h. aus 100 Thln. Stärke werden 105,6 Thle. Maltose + Dextrin.

Hülfsrohstoffe. Als Hülfsrohstoffe bedarf man bei der Stärkefabrikation in ausgedehntem Maasse nur des Wassers; doch kommen bei den verschiedenen Gewinnungsmethoden einzelne Stoffe in Betracht, welche in den meisten Fällen einer Reinheitsprüfung zu unterziehen sind. Dies ist geboten namentlich bei Aetznatron, Aetzkali, Soda und Salzsäure. Ueber die Untersuchung dieser Stoffe ist in den betreffenden Abschnitten dieses Buches das Nähere nachzusehen.

Wasser. Dasselbe darf keine suspendirten Stoffe enthalten und muss vollkommen farblos sein. Wässer, welche diese Eigenschaften nicht haben, müssen durch Schlackenwolle, Knochenkohle oder Kies filtrirt werden. Die braungefärbten Wässer gewisser Moorböden können durch Zufügen von wenig Schwefelsäure oder durch Kaliumpermanganatlösung farblos gemacht werden, doch sind sie zu den ersten Abwaschungen des Stärkemehls ohne Reinigung nachtheillos zu benutzen. Wässer, die einen fauligen Geruch — herrührend von Schwefelwasserstoff — haben, muss man durch Kaliumpermanganat von diesem Geruch befreien. Hartes Wasser, welches Calciumcarbonat enthält, muss mit Salzsäure versetzt werden, da sich sonst bei der Fabrikation Calciumcarbonat niederschlagen, färbende Stoffe mit niederreissen und dadurch das Stärkemehl verunreinigen würde. — Genaueres über die Analyse des Wassers ist aus dem Abschnitt „Wasser“ S. 3 zu ersehen.

Erzeugniss. Stärke. *Uebersicht.* Die Stärke des Handels ist selten chemisch reines Stärkemehl; sie enthält stets wechselnde Mengen Wasser; nach dem benutzten Rohmaterial geringe Mengen Kleber oder Faser; je nach der Fabrikationsmethode bald Natriumcarbonat, bald Schwefel- oder Salzsäure; Stärke, nach der Gährungsmethode dargestellt, enthält Milchsäure, in einigen Sorten ist Zucker nachgewiesen; auch sind in jeder Stärke geringe Mengen Fett enthalten.

Die Prüfung der Stärke beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des Wassergehaltes. — Einen Anhalt über die Herkunft der Stärke, sowie über Verfälschungen der verschiedenen Stärkemehlsorten gewährt die mikroskopische Untersuchung. Da die Stärkemehlkörner der einzelnen Pflanzen verschiedene Formen- und Grössenverhältnisse zeigen, so ist durch mikroskopische Grössenbestimmung (mittelst des Mikrometers, oder nach Schön mittelst einer sehr sicheren Wägungsmethode) die betreffende Stärkemehlart festzustellen.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Stärke schwankt sehr: Stärke in grünem Zustande (d. h. frisch bereitet) enthält bis 40 Proc., lufttrockne Stärke zwischen 18 und 25 Proc. Wasser; gute Handelsstärke soll nicht über 18 Proc. Wasser enthalten.

Die Bestimmung kann dadurch geschehen, dass die Stärke längere Zeit, anfangs bei 60° C., dann bei 100° bis 125° C. im möglichst luftleeren Raume getrocknet wird. — In der Praxis sind an Stelle dieser umständlichen Methode zwei andere im Gebrauch, welche den Wassergehalt schneller und leichter zu ermitteln gestatten; eine derselben rührt von Scheibler, die andere von Bloch her.

a) Scheibler's Methode[1]). Dieselbe ist leicht ausführbar und gründet sich darauf, dass Stärke, welche mehr als 11,4 Proc. Wasser enthält, dieses „Mehr" leicht an Alkohol von 90° Tralles (0,8339 spec. Gew.) abgiebt, während eine wasserärmere Stärke selbst aus diesem Alkohol so lange Wasser aufnimmt, bis sie auf einen Gehalt von 11,4 Proc. gelangt ist. Die Vergrösserung oder Verringerung des Wassergehaltes des angewandten Alkohols ist aus seinem specifischen Gewichte zu ersehen.

Nach Scheibler bringt man 100 ccm (83,39 g) Alkohol von

$$90^0 \text{ Tralles mit } \frac{83,39}{2} = 41,7 \text{ g}$$

des zu untersuchenden Stärkemehles in eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche, schüttelt während einer Stunde häufig um, filtrirt durch ein trocknes Filter und bestimmt das specifische Gewicht des abfliessenden Alkohols mittelst einer Mohr'schen Wage oder eines zuverlässigen Aräometers. Durch eine Reihe von Versuchen hat Scheibler die Veränderungen im specifischen Gewicht des Alkohols durch Stärke von verschiedenem Wassergehalt festgestellt und danach eine Tabelle

1) Dingl. polyt. Journ. 192, 504.

berechnet, aus welcher der dem specifischen Gewicht des Alkohols entsprechende Wassergehalt der Stärke zu ersehen ist.

Scheibler's Tabelle zur Ermittelung des Wassergehaltes der Stärke aus dem spec. Gew., welches Alkohol vom spec. Gew. 0,8339 zeigt, nachdem 2 Gew.-Thle. desselben mit 1 Gew.-Thl. Stärkemehl in Berührung gewesen sind.

Temperatur 12,4° R. = 15,55° C.

Wassergehalt der Stärke Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols	Wassergehalt der Stärke Proc.	Specifisches Gewicht des Alkohols
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0,8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8658
3	0,8253	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8493	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

b) Bloch's Methode. Bloch[1]) hat unter dem Namen „Feculometer“ ein Instrument in die Praxis eingeführt, welches in erster

[1]) Dingl. polyt. Journ. **213**, 172.

Linie den Zweck hat, den Wassergehalt der Kartoffelstärke zu ermitteln. Die Methode gründet sich darauf, dass reine, nicht durch Wärme oder durch Einwirkung von Säuren veränderte Kartoffelstärke beim Zusammenbringen mit Wasser einen Theil desselben aufsaugt, und mit demselben ein constantes Volumen einnimmt.. Wenn 10 g vollständig trockenes Stärkemehl in Wasser fein vertheilt werden, so nimmt dasselbe, nachdem es sich ruhig abgesetzt hat, ein Volumen von 17,567 ccm ein. Werden nun 10 g einer beliebig feuchten Probe eben so behandelt, so wird der sich absetzende Stärkemehlniederschlag ein entsprechend geringeres Volumen zeigen.

Zur Messung der Volumina der Niederschläge dient das von Bloch construirte Instrument. Dasselbe bildet ein aus zwei verschieden weiten Röhren zusammengeschmolzenes Rohr, dessen unterer Theil von 22 cm Länge und 16 mm Weite unten geschlossen ist, dessen oberer Theil von 18 cm Länge und 28 mm Weite sich mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschliessen lässt. Der untere Theil dient dazu, die Kartoffelstärke aufzunehmen und ihren Gehalt an reiner Stärke anzugeben; zu diesem Zwecke ist derselbe mit einer Scala versehen; der obere Theil dient als Trichter. In das untere Rohr giebt man 17,567 ccm Wasser, macht an dem Niveau eine Marke und theilt das Ende des Rohres bis zur Marke in 100 Theile (Controle des Instruments); jeder der gebildeten Theile entspricht einem Procent trockener Stärke, die Differenz von 100 entspricht dem Wassergehalt.

Bei Ausführung des Versuches werden 10 kg Stärke mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und in das Feculometer gebracht; das Mischgefäss wird sorgfältig mit Wasser nachgespült, das Instrument mit dem Stöpsel verschlossen und tüchtig geschüttelt. Man spült das an den inneren Wandungen sitzende Stärkemehl in die untere Röhre und lässt eine bis zwei Stunden ruhig stehen. Bei reinem Stärkemehl bildet sich ein scharf begrenzter Absatz.

Bondonneau[1]) bestätigt die Brauchbarkeit des Feculometers; jedoch sind nach ihm Verunreinigungen von 2 bis 3 Proc. nicht zu erkennen. Ganz falsche Resultate aber werden erhalten, wenn die Kartoffelstärke nur geringe Mengen Faser enthält (bei 0,2 Proc. Faser wurden 3,25 Proc. Stärkemehl zu viel gefunden). — Wenn die Kartoffelstärke verdorben ist, oder derselben andere Stoffe zugesetzt sind, so setzt sich die Stärke nicht in der Röhre ab; in diesem Falle ist das Feculometer nicht zur Wasserbestimmung zu gebrauchen, zeigt aber dafür sicher an, dass die Kartoffelstärke verdorben oder verfälscht war.

Verfälschungen des Stärkemehls. Dieselben können in anorganischen und organischen Stoffen bestehen. Unter ersteren werden besonders Gyps, Kreide, Schwerspath, Thon u. s. w. verwendet. Eine Bestimmung des Aschengehaltes, welcher 1 Proc. nicht übersteigen

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **211**, 397; **213**, 172.

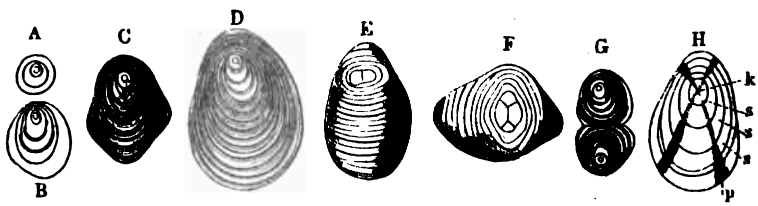
darf, giebt über die Menge, eine Untersuchung der Asche nach den gewöhnlichen analytischen Methoden über die Art der Beimengung Aufschluss. Auch kann man die Stärke durch Malzextract in lösliches Dextrin und Maltose überführen, den Rückstand auf einem gewogenen Filter sammeln, bei 100° trocknen und wägen. Derselbe besteht aus den unlöslichen mineralischen Stoffen + Faser.

Was die organischen Beimengungen betrifft, so bestehen diese wohl nur in dem Zusatze einer billigeren Stärkemehlart zu einer feineren Sorte. Diese Verfälschung ist durch das Mikroskop nachzuweisen und zu bestimmen.

Eine praktische Methode zur Feststellung der Vermischung verschiedener Stärkearten unter sich sowie eine Verfälschung mit Mehl hat Mayet angegeben. Nach derselben werden 5 Gew.-Thle. der zu untersuchenden Stärke mit 5 Gew.-Thln. einer fünfundzwanzigprocentigen Kaliumhydroxydlösung zusammengebracht, welche vorher mit 60 Gew.-Thln. Wasser verdünnt ist. Je nach dem Opalisiren, dem Gelatiniren oder Klarbleiben der Mischung sollen sich die Stärkearten und Gemische derselben unterscheiden lassen. Bei dieser Methode giebt Kartoffelstärke eine stark opalisirend durchscheinende, nach einer halben Minute steif werdende Gallerte, Weizenstärke (Getreidestärke überhaupt) ein milchiges, völlig undurchsichtiges Gemisch, welches nach einer halben Stunde nicht steif wird und keine Stärke absetzt. Arrowroot giebt eine völlig flüssige Masse, aus welchem sich das Gemisch wieder absetzt unter vollständiger Klärung der Flüssigkeit; Zaunrübenstärke wird zu einer dünnen, gelblichen Gallerte, Bohnenmehl zu einer gelbgrünen undurchsichtigen, nicht sehr dicken Gallerte umgewandelt. Die Methode ist nicht in allen Fällen verlässlich, aber bei groben Verfälschungen leistet sie gute Dienste.

Erkennung einiger Stärkemehlarten mittelst des Mikroskopes[1]. *a*) Kartoffelstärke. Die Kartoffelstärke erscheint

Fig. 31.



Kartoffelstärkekörner bei 300facher Vergrösserung.
A junges unentwickeltes Korn; *B* bis *D* entwickelte Körner; *E* und *F* halbzusammengesetzte Körner; *G* zusammengesetztes Korn.

---

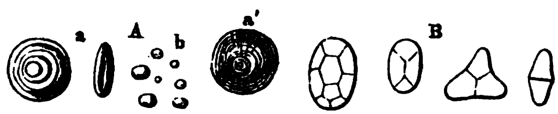
[1]) Ueber die mikroskopischen Eigenschaften der Stärkekörner vergleiche: Wiessner, Rohstoffe des Pflanzenreichs; Wiessner, technische Mikroskopie, und Nägeli, die Stärkekörner u. s. w.

im Handel entweder als feines weisses, seidenglänzendes Pulver oder in krümlichen Stücken, die beim Zerdrücken mit den Fingern in Pulver zerfallen. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Stärkekörner von verschiedener Grösse; der Längsdurchmesser beträgt 0,06 bis 0,10 mm, in der Regel 0,07 mm. Die Körner sind meistens einfach und nur selten finden sich Zwillingsgestalten. Diejenigen der reifen Kartoffeln sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund und deutlich geschichtet. Der Kern ist excentrisch und liegt beinahe immer am schmalsten Kernende. Neben den normal entwickelten Körnern finden sich, namentlich in unreifen Kartoffeln, auch kleine kugelig geformte Körner vor.

β) Weizenstärke. Dieselbe kommt als Stengelstärke in Form von mehr oder weniger regelmässigen prismatischen Stücken oder in Pulver- und Brockenform in den Handel. Die Stücke sind fester als bei der Kartoffelstärke und lassen sich zwischen den Fingern schwierig zerdrücken. Im zerriebenen Zustande erscheint reine Weizenstärke als zartes, mattweisses Pulver, während die geringeren Sorten einen Stich ins Graue von anhaftendem Kleber zeigen; selten sind die Handelssorten auch durch Ultramarin, Berlinerblau u. s. w. gefärbt.

Die Körner dieser Stärkeart sind in der Regel einfach, nur im Gewebe des Sameneiweisses des Weizens kommen zusammengesetzte Körner

Fig. 32.



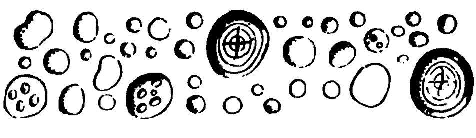
Weizenstärkekörner: *A* bei 300facher Vergrösserung; *B* bei 800facher Vergrösserung; *a* sind grosse linsenförmige Körner; *a'* nach Behandlung mit Chromsäure, wodurch Schichten deutlich hervortreten; *b* kleine Körner; *B* zusammengesetzte Körner.

mit 2 bis 25 Theilkörnern vor; diese zerfallen meistens bei der Fabrikation. Die einfachen Körner besitzen verschiedene Grösse. Die Gestalt der grossen Körner ist fast immer genau linsenförmig; der Kern liegt im Centrum, daher die Schichten concentrisch angeordnet sind. Meistens sind aber Kern und Schichtung nicht wahrnehmbar, sondern treten erst nach Behandlung des Stärkekornes mit Chromsäure hervor, die Schichten erscheinen dann von radialen Streifen durchsetzt. Die kleinen Körner sind meist kugelförmig, oft lässt sich Abplattung erkennen; eine Schichtung ist selbst nach Behandlung mit Chromsäure nicht zu erkennen, hingegen tritt manchmal der Kern bei starker Vergrösserung hervor. — Für die grossen Körner gelten als Grenzwerthe 0,011 bis 0,041 mm und als häufigste Werthe 0,019 bis 0,029 mm; für die kleinen Körner 0,0018 bis 0,0082 und 0,0058 bis 0,0072 mm.

γ) Roggen- und Gerstenstärke. Was die Körner der Gersten- und Roggenstärke anlangt, so sind dieselben denen des Weizens so ähnlich, dass eine Unterscheidung äusserst schwer fällt.

Die Unterscheidung ist nach Schön nur durch zahlreiche mikroskopische Grössenbestimmungen möglich, da die Grenzwerthe und die am häufigsten vorkommenden Werthe einigermaassen verschieden sind.

Fig. 33.



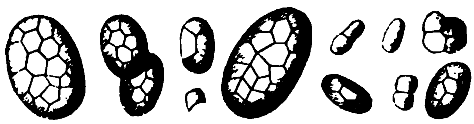
Stärkekörner der Gerste bei 300 maliger Vergrösserung.

Dieselben betragen für:

	Grenzwerthe	Häufigste Werthe
Weizen		
Grosse Körner	0,011 bis 0,041 mm	0,019 bis 0,029 mm
Kleine Körner	0,0018 bis 0,0082 „	0,0058 bis 0,0072 „
Roggen		
Grosse Körner	0,014 bis 0,047 mm	0,036 mm
Kleine Körner	0,0022 bis 0,0097 „	0,0063 „
Gerste		
Grosse Körner	0,010 bis 0,032 mm	0,020 mm
Kleine Körner	0,0016 bis 0,0064 „	0,0046 „

δ) Haferstärke. Das Hafermehl besteht ausschliesslich aus zusammengesetzten Körnern, indem gewöhnlich 20 bis 70 Theilkörner zu einem ellipsoïden Konglomerat verbunden sind. Das Theilkorn ist polyedrisch, meist unregelmässig drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner unterscheiden sich von den Theilkörnern dadurch, dass sie nie eine polyedrische, sondern eine tonnenförmige Gestalt haben. Bei der fabrikativen Abscheidung der Stärke zerfallen die zusammengesetzten Körner in Theilkörner und sind im Gemenge schwer von Weizen-, Gerste- und Roggenstärke zu unterscheiden. Der Durchmesser der Körner der Haferstärke ist 0,003 bis 0,01, meistens 0,008 mm.

Fig. 34.



Stärkekörner des Hafers bei 300 maliger Vergrösserung.

Fig. 35.

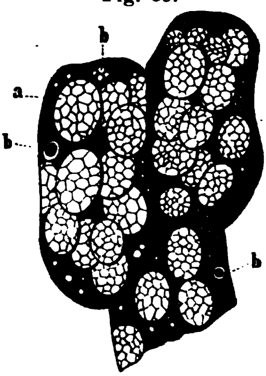
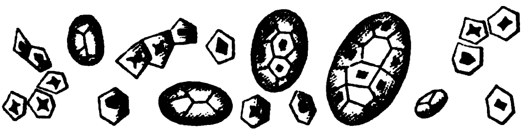


Fig. 35. Stärkeführende Zellen aus dem Sameneiweiss des Hafers bei 300 maliger Vergrösserung. *a* echt zusammengesetztes Stärkekorn, *b* einfache Stärkekörner.

ε) **Reisstärke.** Sie erscheint im Handel in Pulverform und als Strahlenstärke und ist den feineren Sorten der Weizenstärke sehr ähnlich (Fig. 36). Unter dem Mikroskope zeigt sich die Reisstärke nur aus einfachen kleinen Körnchen bestehend, während im Zellgewebe des Reiskornes sich neben einfachen auch zusammengesetzte Stärkekörner mit 2 bis 100 Theilkörnern vorfinden. Die kleinen einfachen Körner

Fig. 36.



Reisstärkekörner bei 300 maliger Vergrösserung.

haben eine polyedrische Form (meist fünf- bis sechsseitig, selten drei- oder vierseitig) und einen Durchmesser von 0,003 bis 0,007, meist 0,005 mm; sie lassen direct keine Schichtung erkennen, letztere tritt jedoch bei Behandlung mit verdünnter Chromsäure hervor, an Stelle des Kernes zeigen sie eine rundliche oder polyedrische, manchmal sternförmige Höhlung. Die zusammengesetzten Stärkekörner sind eiförmig und haben einen Durchmesser von 0,018 bis 0,036, meist von 0,022 mm.

ζ) **Maisstärke.** Im Handel kommt dieselbe in Form von Pulver oder als Brocken vor. Sie ist selten rein weiss, sondern zeigt meistens einen deutlichen Stich in's Gelbe. Die Stärkekörnchen sind schon mittelst einer starken Lupe wahrnehmbar, die Angaben über ihre Grösse schwanken sehr, was wohl daher rühren mag, dass verschiedene Maisvarietäten, die in Bezug auf die Grösse ihrer Stärkemehlkörner und ihr äusseres Ansehen variiren, zur Darstellung benutzt werden.

Fig. 37.



Fig. 37. Maisstärkekörner bei 300 maliger Vergrösserung; *aa* aus dem inneren weissen, *bb* aus dem äusseren hornartigen Theile des Eiweisskörpers.

Die Stärkekörner der äusseren hornartigen Schichten des Maiskornes sind einfache Körner von polyedrischem oder rundlichem Umrisse. Im inneren mehligen Theile des Maiskornes befinden sich aber neben einfachen Körnern auch zusammengesetzte mit 2 bis 11 Theilkörnern von polyedrischer und auch abgerundeter Form (Fig. 37).

Der Durchmesser der Maisstärkekörner schwankt zwischen 0,0084 und 0,0315 mm; am häufigsten sind solche von 0,015 bis 0,020 mm. Im frischen Korne zeigen die Stärkekörner einen deutlichen, wahrnehmbaren Kern, der aber im trockenen Korne durch eine lufterfüllte Höhle ersetzt wird, von der häufig radiale Risse ausgehen. Schichtung ist

meistens nicht wahrnehmbar, doch kommt bei Behandlung mit Chromsäure meistens ein Schichtenring (selten zwei oder drei) zum Vorschein.

Die übrigen Stärkesorten besitzen ebensowenig ein technisches Interesse, wie die Colonialstärkesorten, von denen manche zwar ein charakteristisches Stärkekorn besitzen, aber meistens nur als Nahrungsmittel verwendet werden (als solches erfreuen sich einige Sorten des ganz ungerechtfertigten Rufes grosser Nahrhaftigkeit und leichter Verdaulichkeit), so dass bezüglich der Nachweisung von Verfälschungen auf die Lehrbücher der Nahrungs- und Genussmittel (König u. s. w.) verwiesen werden muss.

Abfallstoffe. Die Rückstände bei der Stärkefabrikation sind zweierlei Art; entweder eigentliche Abfallstoffe, welche ein sehr werthvolles Futtermittel bilden, oder Waschwässer, welche man, wenn die Stärkefabrikation mit Landwirthschaft verbunden ist, zur Wiesendüngung benutzen kann, sonst aber umsonst abfliessen lässt.

Die Waschwässer, welche neben den löslichen Bestandtheilen des angewandten Materials mechanisch beigemengte Stärke enthalten, unterliegen der Untersuchung meistens nicht; will man jedoch ihren Stärkemehlgehalt, welcher allein von Interesse ist, nur einigermaassen genau feststellen, so muss man nach der Maischextractmethode (S. 122) verfahren.

Die nutzbaren Abfallstoffe der Fabrikation sind je nach Anwendung des Rohstoffes oder der bei der Fabrikation befolgten Methode in ihrer Zusammensetzung verschieden. Die Pülpe (Rückstand der Kartoffelstärkefabrikation) enthält etwa 88 Proc. Wasser, 0,5 bis 6 Proc. Cellulose, 0,7 bis 1,3 Proc. Eiweissstoffe, 7 bis 10 Proc. Stärkemehl und 0,4 bis 0,8 Proc. Asche. — Die Abfälle der Weizenstärkefabrikation bestehen aus Kleber, Kleberstärke und den Hülsen des Weizens. In den Fabriken, welche diese Stoffe direct für die Landwirthschaft verwerthen können, findet keine regelmässige Analyse statt; nur in vereinzelten Fällen kann eine Stärkemehlbestimmung von Interesse sein, welche nach einem der angegebenen Verfahren leicht ausführbar ist.

2) Dextrin.

Uebersicht. In den Dextrinfabriken, welche meistens mit Stärkefabriken verbunden sind, unterliegt der Rohstoff und das Erzeugniss einer fortwährenden Untersuchung, weil je nach Gehalt der Handelswerth beider verschieden ist. Der Betrieb wird nach praktischer Erfahrung geregelt.

Rohstoff. Der Hauptrohstoff für die Dextringewinnung ist die Kartoffelstärke, bei welcher sich die Untersuchung lediglich auf Ermittelung ihres Stärkemehlgehaltes beschränkt; auch da, wo, um Stärkeverluste zu vermeiden, Kartoffeln als Rohstoff dienen, ist nur der Stärkemehlgehalt derselben zu ermitteln. Die Hülfsrohstoffe bei der Dextrinfabrikation sind entweder verdünnte Säuren: Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, deren Reinheit man qualitativ zu prüfen hat, oder Malz (selten), welches nicht weiter untersucht wird.

Betrieb. Praktische Erfahrungen, sowie einige qualitative Reactionen zur Feststellung der Zersetzung der Stärke, geben über den Betrieb hinreichenden Aufschluss.

Erzeugniss. Dasselbe wird in den Fabriken regelmässig untersucht, um den Handelswerth festzustellen, da die Handelssorten eine grosse Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigen. Wesentlich und in erster Linie zu bestimmen ist der Gehalt an Dextrin; Wasser, Zucker (Traubenzucker, Maltose) und Unlösliches — herrührend von der Fabrikation — müssen ebenfalls oft bestimmt werden, da man gerade Dextrin vielfach zum Gegenstand von Verfälschungen macht.

Rohstoff: Kartoffelstärke. *Stärkemehlgehalt.* Derselbe wird durch eine Wasserbestimmung ermittelt (s. S. 123).

Kartoffeln. *Stärkemehlgehalt* (s. S. 106 ff.).

Hülfsrohstoffe. Verdünnte Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure müssen qualitativ und so weit bei ihnen der Handelswerth in Frage kommt, quantitativ untersucht werden (siehe die betreffenden Capitel d. B.). Bei der Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist eine Prüfung auf Arsen, bei Salz- und Salpetersäure eine solche auf freies Chlor vorzunehmen.

Malz (siehe das Capitel „Spiritus").

Betrieb. Das Dextrin wird auf zweierlei Arten erzeugt entweder durch einfaches Rösten der Stärke ohne irgend einen Zusatz, oder durch Erhitzen der Stärke unter gleichzeitiger Einwirkung geringer Säuremengen.

Bei Darstellung des Dextrins durch Rösten ist die Controle der Temperatur von Wichtigkeit, welche niemals über 220° C. steigen darf. Aufschluss über den Verlauf der Umwandlung geben die Farbe des Röstproductes, der Grad der Löslichkeit in Wasser und die Jodreaction. (Jod in wässeriger Jodkaliumlösung in solcher Menge gelöst, dass die Lösung hellbraun ist.) So lange sich mit diesem Reagens noch eine blaue Färbung zeigt, ist unzersetztes Stärkemehl vorhanden; braunhellrothe Färbung zeigt eine genügende Umwandlung an.

Bei der **Darstellung des Dextrins mittelst Säuren** ist zu beachten, dass zur Umwandlung der Stärke minimale Säuremengen genügen; auf 100 kg lufttrockene Stärke verwendet man 10 Liter Wasser und 200 ccm concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) oder 300 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,17). Bei Anwendung dieser Säuremenge beschränkt sich die Zuckerbildung (Maltose, Dextrose) auf 2 bis 5 Proc. Die mit dem Sauerwasser innig gemischte Stärke ist bei 50° C. zu trocknen und darauf bis höchstens 140° C. zu erhitzen. Höhe der Temperatur und Dauer der Röstung richten sich nach den Eigenschaften, welche das Product hinsichtlich der Farbe und Löslichkeit haben soll.

Erzeugniss. Dextrin. Im Handel kommen unter dem Namen „Dextrin" sehr verschiedene Sorten vor, ebenso wie für ein und dasselbe Product zuweilen mehrere verschiedene Bezeichnungen gewählt werden (Röstgummi, Gommeline, Amidon etc.).

Die Dextrinsorten des Handels sind mehlig und zeigen unter dem Mikroskop noch die unveränderte Form der Stärkekörner. Aus der Farbe der Dextrine (die mit Säuren dargestellten Producte besitzen eine Farbe, welche in das Schwefelgelb hinüberstreift, während die durch Rösten dargestellten Sorten einen Stich ins Graue zeigen) ist die Herkunft des Productes zu erkennen.

Sie sind selten rein, enthalten neben Dextrin (welches ebenfalls keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Dextrinarten — Achroodextrin, Erythrodextrin etc. — bildet), Stärkemehl, Zuckerarten, zuweilen absichtlich zugesetzte Beimischungen von Sand, Gyps, Schwerspath etc. sowie aus dem Fabrikationsverfahren herrührende Stoffe, z. B. mineralische und organische Säuren. Der Gehalt an allen diesen Stoffen ist ein sehr schwankender.

Quantitative Bestimmung des Dextrins. Das Verfahren von **Roussin** beruht auf der Unlöslichkeit des reinen Dextrins in starkem und seiner Löslichkeit in verdünntem Weingeist. Die zur Syrupsconsistenz eingeengte wässerige Lösung einer gewogenen Menge Handelsdextrins wird mit 10 Volumtheilen 90procentigem Weingeist vermischt, das niederfallende Dextrin wird mit Alkohol derselben Concentration gewaschen, darauf getrocknet und gewogen. Von dem so erhaltenen Product löst man 1 g in 10 ccm Wasser und setzt zu dieser Lösung 30 ccm 56procentigem Weingeist, 4 Tropfen 26procentige Eisenchloridlösung und einige Decigramme Kreidepulver — zur Fällung von etwa vorhandenem, mit Eisentrihydroxyd sich verbindendem Gummi —. Das Ganze wird gehörig umgerührt, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit 56procentigem Weingeist ausgewaschen. Im Filtrat wird hierauf das Dextrin abermals mit 95procentigem Alkohol gefällt. Nach 24 Stunden kann man den Weingeist abgiessen, den Niederschlag in wenig Wasser lösen und im gewogenen Schälchen zur Trockne verdampfen. Der Pro-

centgehalt des untersuchten Dextrins lässt sich aus den gefundenen Zahlen leicht berechnen.

Wassergehalt des käuflichen Dextrins. Dieser wird dadurch ermittelt, dass 2 bis 3 g in einer im Oelbade liegenden U-förmigen Trockenröhre auf 110° so lange erhitzt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das vollständige Trocknen des Dextrins wird dadurch beschleunigt, dass man einen durch Schwefelsäure völlig getrockneten Luftstrom durch die Trockenröhre leitet. Aus dem Gewichtsverlust ist der Wassergehalt zu berechnen.

Bestimmung der löslichen und unlöslichen Bestandtheile. Man löst 50 g des lufttrockenen Dextrins in 500 ccm destillirtem Wasser, filtrirt und trocknet einen gewogenen Theil des Filtrats wiederum in der im Oelbade liegenden Trockenröhre bei 110° C. unter Durchleitung von über Schwefelsäure getrockneter Luft. Aus dem Gewicht des vollkommen trockenen Rückstandes ergiebt sich die Summe der gelöst gewesenen Stoffe. Die unlöslichen Bestandtheile werden auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Das Unlösliche besteht aus Stärke und mineralischen Bestandtheilen. Um die Menge der letzteren zu erfahren, kann ein Theil der unlöslichen Bestandtheile verascht und die Asche nach den gewöhnlichen analytischen Methoden untersucht werden. Zur Bestimmung der Stärke müsste der unlösliche Theil mit Schwefelsäure oder mit Malzaufguss nach Behrend, Märcker und Morgen und der entstandene Zucker mit Fehling'scher Lösung behandelt werden. (Siehe S. 121.) Im löslichen Theile kann die Bestimmung des Zuckers, welcher, wie schon oben erwähnt, aus Maltose oder Dextrose besteht, vorgenommen werden. Die Unterscheidung beider Zuckerarten ermöglicht das Barfoed'sche Reagens, welches aus einer Lösung von 13,3 g neutralem, essigsaurem Kupfer, 5 ccm 35 procentiger Essigsäure in 200 ccm Wasser besteht. Dasselbe wird durch die geringsten Mengen Dextrose beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt, während nach Märcker's Beobachtungen erst concentrirte Lösungen von Maltose im Stande sind, eine langsame und schwache Reduction der Kupferlösung hervorzurufen. Die Bestimmung der Maltose geschieht mittelst der Fehling'schen Lösung (siehe Capitel „Traubenzucker"). Dabei ist zu beachten, dass die Lösung nicht mehr als 1 Proc. Maltose enthalte, dass die unverdünnte Fehling'sche Lösung im Ueberschuss vorhanden ist und dass die Flüssigkeiten (nach Soxhlet) vier Minuten lang im lebhaften Sieden erhalten werden [1]. — Etwa vor-

[1] Die Möglichkeit, dass durch vier Minuten langes Kochen bestimmbare Mengen Dextrin in Zucker umgewandelt wurden, ist nach Untersuchungen von Rumpf und Heinzerling ausgeschlossen; Ref. theilt diese Ansicht, muss dagegen den Angaben von Bondonneau und Laugier, nach denen selbst ein

handene Dextrose wird auf diese Weise mitbestimmt und als Maltose in Rechnung gebracht.

Die Trennung der Maltose, der Dextrose und des Dextrins mittelst absoluten Alkohols hält Referent für nicht zuverlässig, weil die der Maltose nahestehenden Dextrine sich nicht merklich in Alkohol lösen. — Bezüglich der von Sieben und Soxhlet empfohlenen Trennungsmethode dieser Verbindungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen [1]).

Acidität der käuflichen Dextrine. Man titrirt die Lösung von 100 g Dextrin mit Normalalkalilauge und giebt die gefundene Menge Cubikcentimeter an. Die Acidität schwankt zwischen 2 bis 4,8 ccm auf 100 g Dextrin.

In der Praxis wendet man vielfach, um die Güte der Dextrine festzustellen, das einfache Mittel an, dass man praktische Zeugdruckversuche anstellt.

Wie sehr übrigens die verschiedenen Handelsdextrine in ihrer Zusammensetzung schwanken, zeigen von Schwackhöfer veröffentlichte Analysen [2]):

Bezeichnung der Dextrinsorten des Handels	Feuchtigkeit	Im kalten Wasser löslich				Unlöslicher Rückstand		Acidität	Farbe
		Maltose	Dextrin	Anderweitige organische Substanzen	Mineralstoffe	Stärke und Stärkepulver	Sand und Verunreinigungen		
1. Gomme artificielle	10,14	5,37	69,85	11,99	0,40	2,06	0,19	3,5	hellschwefelgelb
2. Gommeline jaune	9,01	8,85	66,79	12,34	0,56	2,13	0,32	4,6	dunkelgelb
3. Dextrin	8,42	10,45	63,76	12,97	0,46	3,65	0,29	4,4	hellschwefelgelb
4. Inländ. Dextrin	7,55	14,11	62,37	13,13	0,41	2,20	0,23	4,7	do.
5. Leiogomme . .	12,08	4,20	56,46	7,80	0,56	18,49	0,41	3,1	dunkelbraun
6. Leiogomme . .	12,01	1,75	53,52	10,70	0,42	21,39	0,21	2,7	graugelb
7. Französisches Dickgummi . .	13,36	1,59	48,19	8,80	0,38	27,58	0,10	2,5	graugelb etwas heller
8. Gommeline blanche	13,30	4,00	25,37	3,02	0,20	53,84	0,27	2,8	rein weiss

einviertelstündiges Sieden der Lösungen ohne Einfluss auf das Resultat sein soll, entgegentreten, da die niederen, der Maltose nachstehenden Dextrine Fehling'sche Lösung merklich reduciren.

[1]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie 34, 837. — Stammer, Jahresbericht f. Zuckerfabrikation 1884, 245.

[2]) Schwackhöfer, Lehrbuch der landwirthschaftl. chem. Technologie, Wien 1883 I. 609. 5, 6 und 7 sind Röstproducte, 1, 2, 3, 4 und 8 sind Säureproducte.

3) Stärkezucker (Traubenzucker, Dextrose).

Uebersicht. Bei der Fabrikation des Stärkezuckers, welche vielfach in Verbindung mit der Stärkefabrikation betrieben wird, unterliegen der Rohstoff und das Erzeugniss einer steten Controle, während der Betrieb nach praktischer Erfahrung oder durch einzelne qualitative chemische Reactionen geregelt wird. Nöthig ist es, die Reinheit einiger Hülfsrohstoffe zu prüfen.

Rohstoff. Der Hauptrohstoff ist die Kartoffelstärke der Stärkefabriken. (In neuerer Zeit sind mit wechselndem Erfolge auch Getreide und Reis auf Stärkezucker verarbeitet worden, doch nur vereinzelt; grosse Concurrenz bereitet aber der in Amerika in grossen Massen angebaute Mais; es hat sich daselbst eine äusserst lebensfähige Industrie auf der Basis dieses Rohstoffes entwickelt.) — Für die Zwecke der Stärkezuckerfabrikation kommt es lediglich auf den Stärkemehlgehalt an. Die Hülfsrohstoffe sind meistens Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Schwefligsäure), welche quantitativ auf Reinheit geprüft werden. Malz wird als Hülfsrohstoff nur selten in Anwendung gebracht und dann nicht weiter untersucht. Von guter Eigenschaft muss ferner der als Nebenhülfsrohstoff angewandte Kalkstein (Calciumcarbonat) sein, und ebenso bedarf die im Betriebe verwandte Knochenkohle der chemischen Beaufsichtigung und Prüfung.

Erzeugniss. Da der Stärkezucker des Handels ein sehr wechselndes Gemisch von Dextrose und anderen Stoffen darstellt, so ist derselbe regelmässig Gegenstand der Untersuchung. Meistens kommt es nur auf den annähernden Gehalt an Dextrose an, welcher hauptsächlich nach der specifischen Gewichtsmethode ermittelt wird. Eine genaue Bestimmung dieses Zuckers kann mittelst der Fehling'schen Lösung geschehen. Der sogenannten Polarisationsmethode bedient man sich wegen ihrer Ungenauigkeit nur noch selten. Vielfach stellt man den Gehalt an vergährbarer Substanz fest, da dies für einzelne Industriezweige hervorragendes Interesse besitzt (Vergährungsmethode). Der Stärkezucker des Handels ist je nach seiner Darstellung mit grösseren oder kleineren Mengen Dextrin verunreinigt, dessen Menge durch die Alkoholprobe erkannt werden kann. Verfälschungen mit mineralischen Bestandtheilen lassen sich durch Veraschung sowie durch weitere Untersuchung der gewonnenen Asche nachweisen. Der Aschengehalt der Stärkezuckersorten soll 0,4 Proc. nicht übersteigen und die Asche soll der Hauptmenge nach aus Gyps bestehen.

Die Abfallstoffe, Gyps und Schlamm, verwerthet man ohne weitere Untersuchung als Dungstoffe.

zucker binnen einigen Minuten schön violett gefärbt. Barfoed[1]) wendet eine mit Essigsäure versetzte Kupferacetatlösung an, mit welcher noch 0,01 Thl. Stärkezucker nachweisbar sein soll; Kupferformiat ist nach Warren Müller[2]) nicht verwendbar. Nach Böttger[3]) kann zur Nachweisung auch eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd benutzt werden; in diesem Falle wird metallisches Wismuth ausgefällt. (Die Probeflüssigkeit wird bereitet durch Lösen von Wismuthnitrat in Wasser, Zusatz von viel Kaliumhydroxyd, wobei das Ganze etwas erwärmt wird, und langsames Zutropfenlassen von Weinsäurelösung, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat.) Sachse und Brumme[4]), später Heinrich[5]) bedienen sich einer Jodquecksilberlösung mit wechselndem Alkaligehalt. Nach Schmidt soll bei Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu einer Stärkezuckerlösung ein weisser Niederschlag entstehen, welcher sich beim Kochen roth färbt. Mulder[6]) empfahl zur Reaction auf Stärkezucker den Indigo (wässerige Lösung von Indigblau in Schwefelsäure); beim Kochen mit der alkalischen Lösung des Traubenzuckers wird der Indigo entfärbt (reducirt zu dem in Alkalien löslichen Indigweiss), nach Vogel[7]) wird auch der Lackmusfarbstoff durch Kochen mit Stärkezucker zerstört; desgleichen wird nach Braun[8]) eine Lösung von Pikrinsäure zu Pikraminsäure reducirt, deren blutrothe Farbe selbst bei sehr starker Verdünnung noch deutlich hervortritt[9]).

Quantitative Bestimmung des Stärkezuckers. Hierfür giebt es zahlreiche Methoden. Um den Gehalt einer Handelssorte an Stärkezucker bezw. an fremden löslichen Beimischungen zu erfahren, bedient man sich in den meisten Fällen der

a) Methode von Anthon. Diese ist in der Praxis sehr verbreitet, obgleich sie an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt, weil sie keineswegs den wirklichen Gehalt einer Lösung an Stärkezucker angiebt. Sie besteht in der Ermittelung des specifischen Gewichts einer bei 15° C.

---

[1]) Post, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe **3**, 568. — [2]) Dingler's polyt. Journal **229**, 99. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie **51**, 431. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1877, 1. — [5]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1878, 673. — [6]) Ztg. f. analyt. Chem. **1**, 96. — [7]) Jahrb. f. Pharmacie 1862. — [8]) Ztg. f. analyt. Chem. **4**, 185. — [9]) Ausführlich sind sämmtliche Nachweisungsreactionen in Lippmann's preisgekrönter Monographie: Die Zuckerarten und ihre Derivate, Braunschweig, Vieweg, 1882, aufgezählt. In neuester Zeit benutzt man vielfach die aromatischen Hydroxylderivate, so Phenol, α-Naphtol, Thymol, Resorcin u. s. w., zum Nachweis; bei Gegenwart von conc. Schwefeltrioxyd geben dieselben röthliche, indigblaue Reactionen. Molisch (Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 369) lässt ½ bis 1 Thl. der auf Dextrose zu prüfenden Flüssigkeiten mit 2 Tropfen einer 15- bis 20 procentigen alkoholischen α-Naphtollösung und 1 bis 2 Vol. conc. Schwefeltrioxyd versetzen. Die zunächst auftretende Färbung ist violett. Wasser fällt einen blauvioletten Niederschlag. Nimmt man Thymol statt Naphtol, so ist die Färbung schön roth. Wird anstatt Schwefeltrioxyd conc. Salzsäure genommen, so ist nach Jhl (Landolt, Opt. Drehungsv. 182) Erwärmung nöthig.

gesättigten Lösung und geht von der Thatsache aus, dass eine Lösung von gleichen Theilen Zucker und Wasser ein spec. Gew. von 1,2060 hat. — Zur Ausführung wägt man 75 g des zu prüfenden Traubenzuckers in einem Cylinderglas ab, fügt 75 g destillirtes Wasser hinzu, lässt diese Mischung unter öfterem Umrühren einen bis zwei Tage stehen und bestimmt dann das specifische Gewicht der klar abgegossenen Lösung, entweder durch Messung mit einem Aräometer, oder durch directe Wägung von 100 ccm der Flüssigkeit und Division des gefundenen Gewichtes durch 100. Um jede Rechnung zu vermeiden, hat Anthon eine Tabelle entworfen, aus welcher man den procentischen Gehalt an fremden Beimengungen direct ersieht, sobald das specifische Gewicht der Lösung bestimmt ist. Es ist nöthig, dass die Temperatur der Lösung genau 15° C. beträgt, da die Tabelle nur für diese Temperatur berechnet ist.

Tabelle zur Ermittelung der Reinheit des Trauben- oder Stärkezuckers nach Anthon.

Specifisches Gewicht der bei 15° C. gesättigten Zuckerlösung	Gehalt des Stärkezuckers an fremden Substanzen Proc.	Specifisches Gewicht der bei 15° C. gesättigten Zuckerlösung	Gehalt des Stärkezuckers an fremden Substanzen Proc.
1,2060	0	1,2489	23
1,2082	1	1,2506	24
1,2104	2	1,2522	25
1,2125	3	1,2535	26
1,2147	4	1,2548	27
1,2169	5	1,2561	28
1,2189	6	1,2578	29
1,2208	7	1,2587	30
1,2228	8	1,2603	31
1,2247	9	1,2618	32
1,2267	10	1,2633	33
1,2284	11	1,2649	34
1,2300	12	1,2665	35
1,2317	13	1,2680	36
1,2333	14	1,2695	37
1,2350	15	1,2710	38
1,2368	16	1,2725	39
1,2386	17	1,2740	40
1,2404	18	1,2755	41
1,2422	19	1,2770	42
1,2440	20	1,2785	43
1,2456	21	1,2800	44
1,2473	22	1,2815	45

b) Vergährungsmethode. In neuerer Zeit hat der Traubenzucker vielfach in Industrien Verwendung gefunden, welchen nur die Menge an unvergährbarer und vergährbarer Substanz zu wissen nöthig ist. Der Gehalt an anorganischen Theilen ist leicht durch Aschenbestimmung zu ermitteln, um jedoch auch die organischen nicht vergährbaren Substanzen zu finden, ist es nöthig, die Probe einer directen Vergährung zu unterwerfen.

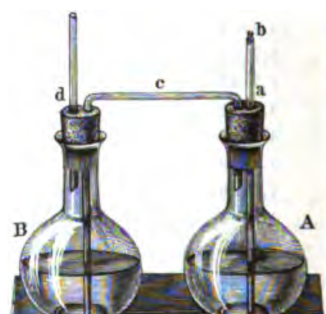
Fig. 38.



Fig. 39.



Fig. 40.



Durch letztere zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd aus dem Gewichtsverlust, welchen das Entweichen des Kohlendioxyds bedingt, ist ein Schluss auf die Menge des vorhandenen Traubenzuckers zu ziehen. Man führt die Vergährung in Apparaten von vorstehender Form, Fig. 38 und 39, aus. Einer gewogenen Probe Traubenzucker (etwa 5 g) werden etwas Schwefelsäure oder Weinsäure und dann etwa 20 ccm einer frisch ausgewaschenen, mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmten Bierhefe zugesetzt. Die Operation selbst muss bei einer Temperatur von etwa 30° C., welche man am besten in einem Wasserbad erreicht, ausgeführt werden. Die Apparate bedürfen keiner

Beschreibung. — Die mit dem Kohlendioxyd entweichenden Wasserdämpfe verden durch ein Chlorcalciumrohr oder durch Schwefelsäure zurückgehalten. Nach der Gährung muss die Flüssigkeit erwärmt werden, um sämmtliches Kohlendioxyd auszutreiben; zur vollständigen Entfernung des letzteren saugt man zweckmässig noch trockene Luft durch den Apparat. Die Differenz zwischen den Gewichten des vor und nach der Gährung gewogenen Apparates ergiebt die Menge des entwichenen Kohlendioxyds.

Ohne Nachtheil kann auch der bekannte Apparat von Will und Fresenius zur Bestimmung des Kohlendioxyds benutzt werden. In Betreff seiner Handhabung muss, soweit sie nicht aus Fig. 40 ersichtlich ist, auf Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., §. 139, verwiesen werden.

Der Zerfall des Stärkezuckers bei der Gährung lässt sich bekanntlich durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$ ausdrücken. Nach Bolley geben 100 Thle. Traubenzucker 48,3 Thle. Kohlendioxyd, d. h. 1 Thl. des letzteren entspricht 2,07 Thln. Traubenzucker; nach Pasteur's Versuchen vergähren aber immer nur 95 bis 96 Proc. des Zuckers zu Alkohol und Kohlendioxyd, während 4 bis 5 Proc. anderweitig zerfallen; es entspricht deshalb 1 Thl. Kohlendioxyd 2,16 Thln. Traubenzucker. Nach Dragendorff[1]) sind 100 Thle. Kohlendioxyd = 204,54 Thle. Traubenzucker.

Will man den Zuckergehalt aus dem bei der Gährung entstandenen Alkohol feststellen, so sind die Trockenvorrichtungen nicht nöthig; nach Verlauf der Gährung wird der Alkohol von der Flüssigkeit durch Destillation getrennt und im Destillat bestimmt. (Methode siehe im Capitel „Spiritus".) Es ist besser den Alkohol zu bestimmen, da bei der Kohlendioxydbestimmung leicht grössere Mengen Kohlendioxyd absorbirt bleiben.

Als vergährbare Substanz betrachtet man im Stärkezucker nur die Dextrose, als unvergährbar das Dextrin. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass auch die Maltose direct mit vergährt und dass dieselbe in den meisten käuflichen Stärkezuckersorten vorhanden ist, wenigstens wenn die Invertirung der Stärke bei der Darstellung des Traubenzuckers keine vollständige oder die Umwandlung durch sehr schwache Säuren bewirkt war; dass sie aber unter allen Umständen neben Dextrin in den Traubenzuckern und Syrupen vorkommt, bei deren Bereitung Malz in Anwendung kam. Die Frage über die Unvergährbarkeit des Dextrins ist noch unentschieden; nach Versuchen von Delbrück (Landw. Jahrbücher, Suppl. 1877, 311) ist das Dextrin vergährbar (wenn auch nur bis 80 Proc.), wenn die Hefe von wirksamer Diastase (Malzinfus) begleitet ist; doch ist dasselbe unter gewöhnlichen Verhältnissen und ohne Zusatz von Malz als direct unvergährbar zu betrachten.

---

[1]) Dragendorff, Anleitung zur quantitativen Analyse von Pflanzenstoffen Göttingen 1882, S. 222.

c) Bestimmung des Traubenzuckers nach Fehling. *Uebersicht.* Unter den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Stärkezuckers ist auch die Brauchbarkeit dieser eingangs von uns als besten empfohlenen von so vielen Analytikern angezweifelt worden und so vielfach Gegenstand von Angriffen gewesen, dass sie nicht mit Unrecht den Namen der „best verleumdeten" trägt. Besonders war es Soxhlet, welcher sich zu den ursprünglich von Fehling gefundenen Resultaten und den vieler anderer Forscher in heftigen Widerspruch setzte, namentlich was das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zum Kupferoxyd anlangt, welches Fehling wie 1 : 10 angenommen hatte (d. h. 1 Aeq. Traubenzucker kann 10 Aeq. Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren). Soxhlet gelangte zu der Ansicht, dass eine genaue quantitative Bestimmung des Traubenzuckers durch alkalische Kupferlösung gewichtsanalytisch nicht möglich sei, während er die Richtigkeit der maassanalytischen Bestimmung nicht leugnete. — Hatten schon früher ausgezeichnete Forscher, wie Claus, Neubauer und Landolt, die Fehling'sche Methode controlirt und ihre Richtigkeit bei Einhaltung der von Fehling vorgeschriebenen Verhältnisse bestätigt, so wurde nach Bekanntwerden der Soxhlet'schen Untersuchungen dieser Gegenstand von Neuem aufgenommen. Ulbricht, Märcker, Morgen, Behrend und in letzter Zeit Allihn zeigten, dass allerdings die Reductionsfähigkeit des Traubenzuckers je nach der zugesetzten Menge Fehling'scher Lösung wechsle, wie Soxhlet gefunden hatte, aber sie wiesen auch nach, dass bei strenger Beobachtung der von Fehling gegebenen Vorschriften, namentlich bei Einhaltung der vorgeschriebenen Concentration, das Reductionsverhältniss ein constantes, nahezu 1 : 10, sei; dass sogar die gewichtsanalytische Methode der Traubenzuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung zu den exactesten gehöre, welche die analytische Chemie kennt. — Hierbei wird jedoch nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass man sich bei Ausführung der Analyse streng an die von Fehling gegebenen Vorschriften zu halten hat.

Die Ausführung der Analyse kann auf zwei Wegen geschehen; entweder kann man das maassanalytische Verfahren wählen, welches darin besteht, dass man zu einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt so viel Traubenzuckerlösung fügt, bis alles Oxyd zu Oxydul reducirt ist, oder man kann gewichtsanalytisch verfahren, indem man die Traubenzuckerlösung mit einem Ueberschuss der Kupferlösung versetzt und das abgeschiedene Oxydul als solches oder nach der Reduction mit Wasserstoff als Kupfer zur Wägung bringt.

Bereitung der Fehling'schen Kupferlösung. 34,632 g völlig reines, an der Luft wohl getrocknetes Kupfersulfat werden in etwa 200 ccm Wasser gelöst; in einem zweiten Gefäss löst man 173 g reines, krystallisirtes Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) und 125 g Kaliumhydroxyd in etwa 400 ccm Wasser. (Statt des Kaliumhydroxyds kann man auch 480 ccm Natriumhydroxydlösung vom spec. Gew. 1,14

anwenden.) Die erste Lösung wird zur zweiten nach und nach unter Umschütteln hinzugegeben, hierauf die tiefblaue Flüssigkeit zu 1 Liter aufgefüllt. Je 10 ccm dieser Lösung enthalten 0,35 g Kupfersulfat und entsprechen 0,05 g wasserfreiem Traubenzucker (nach Fehling). Die Lösung muss in gut geschlossenen, ganz gefüllten Flaschen an einem kühlen, dunklen Ort (oder in dunkel gefärbten Gläsern) aufbewahrt werden, da dieselbe durch Lichteinwirkung oder durch Anziehen von Kohlendioxyd derartig verändert wird, dass sie beim Erhitzen für sich Kupferoxydul ausscheidet. Nach Fehling und nach Fresenius soll zwar ein neuer Zusatz von Alkali dies verhindern; besser ist es jedoch, die verschiedenen Lösungen (nach Märcker's Vorschlag) getrennt aufzubewahren, d. h. die Kupferlösung und die alkalische Seignettesalzlösung getrennt zu $^1/_2$ Liter aufzufüllen [1]). Auf alle Fälle jedoch ist es rathsam, die Lösung bezw. Lösungen vor dem Gebrauch in einer Schale einige Minuten lang zu kochen (10 ccm mit 40 ccm Wasser verdünnt); nur wenn sich kein Kupferoxydul abscheidet, ist die Lösung zu verwenden. — Der Titer der Lösung wird mit reinem Traubenzucker festgestellt.

Bereitung von reinem Traubenzucker. Um reinen wasserfreien Traubenzucker zu erhalten, hat Soxhlet [2]) folgendes Verfahren angegeben, welches gestattet, denselben in grossen Mengen zu gewinnen.

Man bereitet sich zuerst eine geringe Menge wasserfreien Traubenzuckers, die bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation einzuleiten bestimmt ist, dadurch, dass man eine Mischung von 500 ccm 90 procentigem Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Wasserbade auf 45° erwärmt und in vier bis fünf Portionen 160 g reinen gepulverten Rohrzucker einträgt. Nach zwei Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Man überlässt die Flüssigkeit der Ruhe, schüttelt aber dieselbe, sobald sich nach sechs bis acht Tagen Traubenzuckerkrystalle zeigen, kräftig und öfter; nach weiteren ein bis zwei Tagen hat sich eine grössere Menge (etwa 10 g) feinpulveriger Traubenzucker aus der nun gelb gewordenen Flüssigkeit ausgeschieden, er wird durch Filtration und Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Zur Darstellung der Hauptmenge des Traubenzuckers erwärmt man im Wasserbade in einem grossen Glascylinder ein Gemisch von 12 Liter 90 procentigem Alkohol und 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter stetem Umrühren 4 kg gepulverte Raffinade in mehreren Portionen ein, darauf achtend, dass die Temperatur während der ganzen Operation 50° nicht übersteigt. Nach zwei Stunden ist der Rohrzucker gelöst und invertirt, die Lösung farblos. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, trägt den nach obiger Vorschrift bereiteten

---

[1]) Soxhlet räth, die Seignettesalz-Natriumhydroxyd-Lösung vor jedem Versuch frisch zu bereiten.

[2]) Journal für praktische Chemie 1880, Hft. 7 und 8.

wasserfreien Traubenzucker ein und rührt so oft als möglich kräftig durch. Die Ausscheidung eines weissen feinen Krystallmehles beginnt schon nach einigen Stunden, nach 12 Stunden sind 70 bis 80 Proc. der gewinnbaren Menge auskrystallisirt. Man lässt die Krystallisationsmasse weitere 24 Stunden stehen, filtrirt dann, saugt die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wäscht so lange mit neunzigprocentigem Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in concentrirter Lösung keine Chlorreaction mehr zeigt. Man verdrängt den wässerigen Alkohol durch absoluten und trocknet den Zucker bei gelinder Wärme.

Der auf diese Weise dargestellte Traubenzucker muss, weil derselbe noch nicht völlig rein ist, abermals, und zwar nach Soxhlet's Vorgange, aus Methylalkohol umkrystallisirt werden. Reinsten Methylalkohol des Handels mischt man behufs weiterer Reinigung mit $^1/_5$ seines Gewichts Wasser, schüttelt gut durch und destillirt aus dem Wasserbade ab, benutzt aber nur die zuerst übergehenden $^4/_5$ des Destillats, welches in der Regel ein spec. Gew. von 0,810 bei 20° hat. Man kocht den wie oben dargestellten pulverigen Traubenzucker etwa 5 bis 10 Minuten lang mit dem so gereinigten Methylalkohol, filtrirt und kühlt die Lösung rasch ab; diese trübt sich beim Erkalten durch Bildung von Krystallnadeln sofort, ohne dass sich Traubenzucker als Syrup abscheidet. Schüttelt man die Lösung von Zeit zu Zeit, so nimmt die Krystallbildung rasch zu und nach 24 Stunden ist die Hauptmenge auskrystallisirt.

Um schön krystallisirte Krusten zu bekommen, muss man nach Soxhlet den Methylalkohol, welchen man durch Wasserzusatz (etwa $^1/_{20}$ Vol.) auf das spec. Gew. 0,825 (bei 20°) gebracht hat, mit überschüssig angewandtem Traubenzucker etwa 10 bis 15 Minuten lang kochen, filtriren und die Lösung sechs Wochen der Ruhe überlassen.

Löst man krystallwasserhaltigen Traubenzucker in Methylalkohol, so krystallisirt ebenfalls nur wasserfreier Traubenzucker aus, während es Soxhlet nicht gelingen wollte, unreinen Traubenzucker des Handels durch Methylalkohol zur Krystallisation zu bringen, obschon sich derselbe in jedem Verhältnisse in kochendem Methylalkohol löste.

Soxhlet fand nun für reinen Traubenzucker folgendes Reductionsverhältniss: 0,5 g in einprocentiger Lösung entsprechen 105,2 ccm der unverdünnten Fehling'schen Lösung; 0,5 g in einprocentiger Lösung entsprechen 101,1 ccm der mit 4 Vol. Wasser versetzten Lösung; demnach ist das Reductionsverhältniss = 1 : 10,50 bis 1 : 10,11. Verdünnung der Kupfer- und der Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen.

Titerstellung. 50 ccm der Fehling'schen Lösung (resp. gleiche Volumina, also 25 ccm Kupfer- und 25 ccm Seignettesalzlösung, wenn beide Lösungen zu 500 ccm angefüllt sind; siehe oben) werden ohne weitere Verdünnung in einer tiefen Henkelschale zum Kochen erhitzt. Zu dieser heissen Lösung lässt man aus einer Pipette 50 ccm einer ein-

procentigen Traubenzuckerlösung (1 g in 100 ccm), welche vorher bereitet ist, unter Umrühren fliessen, kocht zwei Minuten lang und giesst die gesammte Flüssigkeit durch ein grosses Faltenfilter. Ein grösserer Antheil des Filtrats wird mit Essigsäure übersättigt und mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft [1]). Enthält das Filtrat Kupfer, so ist ein neuer Versuch mit weniger Kupferflüssigkeit und derselben Menge Zucker anzustellen; mit diesen Einzelversuchen ist so lange fortzufahren, bis zwei von einander um 0,1 ccm abweichende Mengen Kupferlösung gefunden worden sind, von denen die eine ein kupferhaltiges, die andere ein kupferfreies Filtrat ergeben. Das Mittel kann dann als diejenige Menge Kupferlösung, welche gerade zur Zersetzung der Zuckermenge hinreicht, angenommen werden. Hätte man z. B. in 50 ccm einprocentiger Zuckerlösung bei Anwendung von 50,4 ccm Kupfer- und 50,4 ccm Seignettesalz-Natriumhydroxydlösung ein kupferfreies, bei 50,5 ccm Kupferlösung ein kupferhaltiges Filtrat erhalten, so wäre das Mittel 50,45 ccm gewesen, d. h. 50 ccm der einprocentigen Zuckerlösung hätten 100,9 ccm Fehling'scher Lösung zersetzt. Man kann die Versuche dadurch controliren, dass man umgekehrt verfährt, indem man die Fehling'sche Lösung — 100 ccm — mit wechselnden Zuckermengen behandelt und das Filtrat mit Ferrocyankalium prüft.

Auf diese Weise kann man auch das Reductionsverhältniss in einhalbprocentiger Zuckerlösung der Fehling'schen Lösung gegenüber feststellen; ebenso dasjenige der mit 1, 2, 3 und 4 Vol. Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung.

Wir bemerken nochmals, dass das Reductionsverhältniss kein constantes, sondern ein je nach Concentration und nach Menge des Reagens sowie der Zuckerlösung veränderliches ist; der Titer ist rein empirisch und gilt nur unter den beim Versuch obwaltenden Umständen.

Ausführung der Bestimmung. (Maassanalytische Methode.) Soll in einer Traubenzuckersorte der Gehalt ermittelt werden, so hat man unter den Bedingungen zu arbeiten, unter welchen der rein empirische Titer der Kupferlösung festgestellt ist. Man wird sich also zunächst eine Lösung des Traubenzuckers darstellen und in dieser Lösung durch einen Vorversuch mit Fehling'scher Lösung den Gehalt an wasserfreiem Traubenzucker ermitteln. Nachdem dies geschehen, stellt man sich eine einprocentige Zuckerlösung dar, von welcher man zu 50 ccm Fehling'scher Lösung verschiedene Mengen zusetzt, zwei Minuten aufkocht und das Filtrat mit Ferrocyankalium prüft. Das Mittel zwischen zwei Versuchen, von denen das eine der Filtrate keine, das andere noch Kupferreactionen gegeben hat, nimmt man als richtiges Resultat an. Die Fehling'sche Lösung wird unverdünnt oder mit 1,

---

[1]) Für den Nachweis von Kupfer im Filtrat ist die Reaction von Ferrocyankalium die sicherste und empfindlichste, da 0,2 ccm Fehling'scher Lösung mit 400 ccm Wasser verdünnt sich noch scharf erkennen lassen.

2, 3 etc. Vol. Wasser verdünnt angewandt, je nachdem bei der Titerstellung verfahren ist.

Da bei gefärbten Flüssigkeiten sich die Kupferprobe mit Ferrocyankalium schwierig ausführen lässt, die Schwefelwasserstoffreaction aber noch schlechtere Resultate giebt, so verfährt Soxhlet auf folgende Weise:

Das Filtrat kocht man etwa eine Minute im Becherglase mit wenigen Tropfen der Zuckerlösung und lässt drei bis vier Minuten ruhig stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wäscht den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiers aus, welches man um einen Glasstab gewickelt hat. War noch Kupfer in Lösung, so ist dasselbe durch Kochen mit der Zuckerlösung als Kupferoxydul ausgeschieden und färbt, da es sich während des Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beleg an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen.

Wird die Titration mit Fehling'scher Lösung auf die beschriebene Art ausgeführt, so ergiebt sie sehr genaue Resultate; nach Soxhlet sollen die gefundenen Werthe um nicht mehr als $\pm 0,2$ Proc. von dem berechneten abweichen.

Gewichtsanalytische Methode. Diese ist von verschiedenen Forschern eingehend studirt worden. Nach neueren Arbeiten Soxhlet's [1]) sind aber die sämmtlichen früheren Verfahrungsweisen mit mehr oder weniger grossen Fehlern behaftet.

Nach den früheren Versuchen wurde, nachdem das Gemisch von Zucker und Fehling'scher Lösung zwei Minuten aufgekocht war, mittelst Saugvorrichtung durch ein Doppelfilter filtrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde sammt Filter bis zur Veraschung des letzteren im Rose'schen Tiegel geglüht und im Wasserstoffstrome bei Gebläsehitze reducirt, das abgeschiedene Kupfer wurde als solches gewogen. Die Methode ist jedoch insofern ungenau, als überschüssig angewandte Fehling'sche Lösung durch Auswaschen nicht vollständig aus dem Filter entfernt werden kann; das Resultat wird deshalb zu hoch ausfallen und einer Correction bedürfen. Nach Märcker sind vom gewogenen Kupfer abzuziehen bei Anwendung von 10 bis 40 ccm der Fehling'schen Lösung 0,4 bis 1,4 mg; nach Soxhlet bei 200 bis 400 ccm 20 mg; während Holdefleiss räth, als Correctur 5 mg einschliesslich der Filterasche zu kürzen.

Man vermeidet diese Ungenauigkeit, wenn man nach Soxhlet's Methode anstatt über Papier über Asbest filtrirt und im Asbestrohr reducirt. Soxhlet benutzt zu diesen Versuchen ein kleines gerades Chlorcalciumrohr (etwa 120 mm lang, 13 mm weit), dessen Kugel mit möglichst quer gelegten, nicht zu weichen Asbestfasern zur Hälfte beschickt ist. Neuerdings bedient man sich einer mit Asbest beschickten

---

1) Journal für praktische Chemie 1880, Heft 7 bis 8.

Filtrirröhre, welche aus einem ca. 20 mm weiten, 120 mm langen oberen Theile mit angeschmolzener enger Ablaufröhre besteht (Fig. 41 a b c).

In das Rohr bringt man zunächst etwas Glaswolle, verbindet dasselbe mit einer Absaugeflasche (Fig. 41 c) oder Filtrirpumpe und giesst den geglühten, mit Wasser aufgeschlämmten und vollständig zerfaserten Asbest[1]) in das Rohr, so dass derselbe gleichmässig vertheilt ist und Wasser mit gewünschter Schnelligkeit filtrirt.

Die Röhre mit dem gewaschenen Asbest wird getrocknet und gewogen, indem man sich zu diesem Zwecke eines aus vernickeltem Draht

Fig. 41.



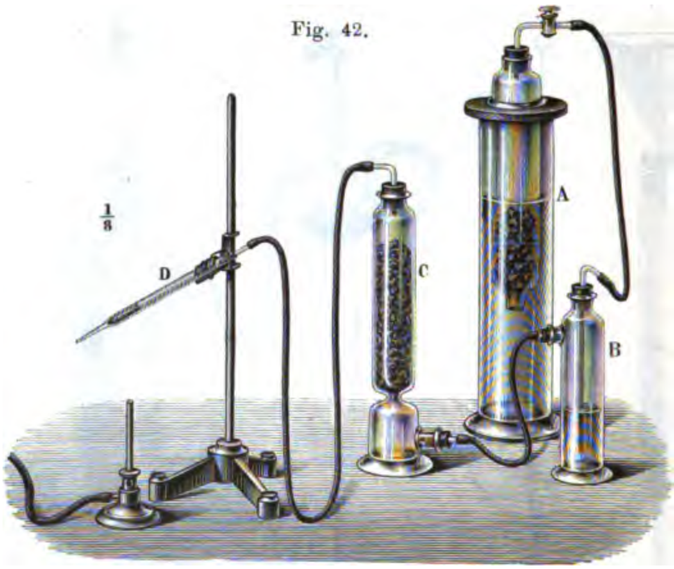
hergestellten Halters bedient, welcher an den Haken der einen Wagschale eingehängt wird (Fig. 41 b); darauf verbindet man das Röhrchen mit der Luftpumpe. Nachdem das Kupferoxydul mit heissem Wasser

[1]) Nicht jede Asbestsorte ist zur Beschickung der Filtrirröhren tauglich, da manche Sorten durch das Filtriren der alkalischen Fehling'schen Lösung und das Lösen des gesammelten Kupfers mit Salpetersäure sehr stark an Gewicht verlieren (oft 10 mg und mehr); es ist deshalb nöthig, jedes Rohr, ehe es in Gebrauch genommen wird, in dieser Richtung zu prüfen und passende Asbestsorten sich zu verschaffen.

und dann mit Alkohol und Aether gewaschen ist, stellt man das Filtrirröhrchen in einen Trockenschrank, trocknet 15 Minuten bei 110° und reducirt das Oxydul im Wasserstoffstrome unter Erhitzen mit einer kleinen Flamme, lässt im Wasserdampfstrome erkalten, verdrängt das Wasserstoffgas durch Luft und wägt das metallische Kupfer. Das Zurückwägen des Filtrirröhrchens erfolgt am zweckmässigsten, nachdem man das Kupfer durch Uebergiessen mit wenigen Tropfen concentrirter Salpetersäure gelöst, darauf mit Wasser und später mit Alkoholäther ausgewaschen hat.

Einen zweckmässigen Apparat zur Reduction beschreiben Frühling und Schulz in ihrer Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-

Fig. 42.



Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc. Braunschweig, Vieweg, 1885, S. 95.

A ist ein Wasserstoffgasentwickler, *B* ein mit Wasser gefülltes Waschgefäss, *C* ein Chlorcalcium-Trockenapparat, *D* ein das Kupferoxydul enthaltende Filtrirrohr.

Holdefleiss[1]) hat vorgeschlagen, das Kupfer in Form von Kupferoxyd zu wägen; nach ihm soll das Kupferoxydul sammt der Filterasche im Tiegel mit Salpetersäure durchtränkt und das gebildete Kupfernitrat langsam und vorsichtig zersetzt werden. Soxhlet behauptet, auf diese Weise seien keine genaue Resultate zu erzielen, weil das sich bildende basische Kupfernitrat bei 250° C. sublimire[2]).

---

1) Holdefleiss, Landwirthschaftliche Jahrbücher, 1877, Suppl.-Heft.

2) Diese Erscheinung ist von anderer Seite bislang nicht bestätigt worden.

Da die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung höhere Resultate als die maassanalytische giebt, wegen des grösseren Reductionsverhältnisses bei Kupferüberschuss, so müssen alle Versuche genau unter denselben Bedingungen ausgeführt werden. Märcker, Behrend und Morgen [1]) und später Allihn [2]) haben bei Ausführung der gewichtsanalytischen Methode diesem Umstande Rechnung getragen. Man verwende daher stets eine gleiche Menge Fehling'scher Lösung, verdünne dieselbe stets mit einem bestimmten Volum Wasser, koche auf, setze zur lebhaft kochenden Flüssigkeit eine gleiche Menge Zuckerlösung, welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf, hinzu, koche zwei Minuten lang und filtrire, wie oben beschrieben. (Man verwende z. B. 60 ccm Fehling'scher Lösung, 30 ccm Seignettesalz und 30 ccm Kupferlösung, 60 ccm Wasser und 25 ccm Zuckerlösung.) Lässt man nun verschiedene Zuckermengen auf eine immer gleich bleibende Menge Fehling'scher Lösung einwirken, trägt dann die Werthe für die angewandten Zuckermengen in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve, durch welche das Reductionsverhältniss graphisch dargestellt wird. Der Lauf der Curve wird nach der allgemeinen Gleichung

$$y = a + bx + cx^2,$$

aus welcher die Constanten a, b und c berechnet werden können, bestimmt.

Märcker, Behrend und Morgen bestimmten so direct drei, Allihn elf Punkte der Curve. Märcker trug die gefundenen Werthe in Millimeterpapier ein, verband dieselben durch Linien und las das Resultat der Analyse direct von der so construirten Curve ab; Allihn hat eine umfangreiche, unten mitgetheilte Tabelle berechnet (für alle y-Werthe zwischen 10 bis 463 mg Kupfer die zugehörigen x-Werthe), welche gestattet, für die gefundenen Kupfermengen die entsprechenden Traubenzuckermengen direct abzulesen.

---

[1]) Chemisches Centralblatt 1878, 584.

[2]) Scheibler, Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 3, 230.

Allihn's Tabelle.

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
10	6,1	44	22,9	78	39,8
11	6,6	45	23,4	79	40,3
12	7,1	46	23,9	80	40,8
13	7,6	47	24,4	81	41,3
14	8,1	48	24,9	82	41,8
15	8,6	49	25,4	83	42,3
16	9,0	50	25,9	84	42,8
17	9,5	51	26,4	85	43,4
18	10,0	52	26,9	86	43,9
19	10,5	53	27,4	87	44,4
20	11,0	54	27,9	88	44,9
21	11,5	55	28,4	89	45,4
22	12,0	56	28,8	90	45,9
23	12,5	57	29,3	91	46,4
24	13,0	58	29,8	92	46,9
25	13,5	59	30,3	93	47,4
26	14,0	60	30,8	94	47,9
27	14,5	61	31,3	95	48,4
28	15,0	62	31,8	96	48,9
29	15,5	63	32,3	97	49,4
30	16,0	64	32,8	98	49,9
31	16,5	65	33,3	99	50,4
32	17,0	66	33,8	100	50,9
33	17,5	67	34,3	101	51,4
34	18,0	68	34,8	102	51,9
35	18,5	69	35,3	103	52,4
36	18,9	70	35,8	104	52,9
37	19,4	71	36,3	105	53,5
38	19,9	72	36,8	106	54,0
39	20,4	73	37,3	107	54,5
40	20,9	74	37,8	108	55,0
41	21,4	75	38,3	109	55,5
42	21,9	76	38,8	110	56,0
43	22,4	77	39,3	111	56,5

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
112	57,0	148	75,5	184	94,2
113	57,5	149	76,0	185	94,7
114	58,0	150	76,5	186	95,2
115	58,6	151	77,0	187	95,7
116	59,1	152	77,5	188	96,3
117	59,6	153	78,1	189	96,8
118	60,1	154	78,6	190	97,3
119	60,6	155	79,1	191	97,8
120	61,1	156	79,6	192	98,4
121	61,6	157	80,1	193	98,9
122	62,1	158	80,7	194	99,4
123	62,6	159	81,2	195	100,0
124	63,1	160	81,7	196	100,5
125	63,7	161	82,2	197	101,0
126	64,2	162	82,7	198	101,5
127	64,7	163	83,3	199	102,0
128	65,2	164	83,8	200	102,6
129	65,7	165	84,4	201	103,1
130	66,2	166	84,8	202	103,7
131	66,7	167	85,3	203	104,2
132	67,2	168	85,9	204	104,7
133	67,7	169	86,3	205	105,3
134	68,2	170	86,9	206	105,8
135	68,8	171	87,4	207	106,3
136	69,3	172	87,9	208	106,8
137	69,8	173	88,5	209	107,4
138	70,3	174	89,0	210	107,9
139	70,8	175	89,5	211	108,4
140	71,3	176	90,0	212	109,9
141	71,8	177	90,5	213	109,5
142	72,3	178	91,1	214	110,0
143	72,9	179	91,6	215	110,6
144	73,4	180	92,1	216	111,1
145	73,9	181	92,6	217	111,6
146	74,4	182	93,1	218	112,1
147	74,9	183	93,7	219	112,7

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
220	113,2	256	132,4	292	152,1
221	113,7	257	133,0	293	152,7
222	114,3	258	133,5	294	153,2
223	114,8	259	134,1	295	153,8
224	115,3	260	134,6	296	154,3
225	115,9	261	135,1	297	154,9
226	116,4	262	135,7	298	155,4
227	116,9	263	136,2	299	156,0
228	117,4	264	136,8	300	156,5
229	118,0	265	137,3	301	157,1
230	118,5	266	137,8	302	157,6
231	119,0	267	138,4	303	158,2
232	119,6	268	138,9	304	158,7
233	120,1	269	139,5	305	159,3
234	120,7	270	140,0	306	159,8
235	121,2	271	140,6	307	160,4
236	121,7	272	141,1	308	160,9
237	122,3	273	141,7	309	161,5
238	122,8	274	142,2	310	162,0
239	123,4	275	142,8	311	162,6
240	123,9	276	143,3	312	163,1
241	124,4	277	143,9	313	163,7
242	125,0	278	144,4	314	164,2
243	125,5	279	145,0	315	164,8
244	126,0	280	145,5	316	165,3
245	126,6	281	146,1	317	165,9
246	127,1	282	146,6	318	166,4
247	127,6	283	147,2	319	167,0
248	128,1	284	147,7	320	167,5
249	128,7	285	148,3	321	168,1
250	129,2	286	148,8	322	168,6
251	129,7	287	149,4	323	169,2
252	130,3	288	149,9	324	169,7
253	130,8	289	150,5	325	170,3
254	131,4	290	151,0	326	170,9
255	131,9	291	151,6	327	171,4

Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
328	172,0	364	192,3	401	213,5
329	172,5	365	192,9	402	214,1
330	173,1	366	193,4	403	214,6
331	173,7	367	194,0	404	215,2
332	174,2	368	194,6	405	215,8
333	174,8	369	195,1	406	216,4
334	175,3	370	196,3	407	217,0
335	175,9	371	196,8	408	217,5
336	176,5	372	197,4	409	218,1
337	177,0	374	198,0	410	218,7
338	177,6	375	198,6	411	219,3
339	178,1	376	199,1	412	219,9
340	178,7	377	199,7	413	220,4
341	179,3	378	200,3	414	221,0
342	179,8	379	200,8	415	221,6
343	180,4	380	201,4	416	222,2
344	180,9	381	202,0	417	222,8
345	181,5	382	202,5	418	223,3
346	182,1	383	203,1	419	223,9
347	182,6	384	203,7	420	224,5
348	183,2	385	204,3	421	225,1
349	183,7	386	204,8	422	225,7
350	184,3	387	205,4	423	226,3
351	184,9	388	206,0	424	226,9
352	185,4	389	206,5	425	227,5
353	186,0	390	207,1	426	228,0
354	186,6	391	207,7	427	228,6
355	187,2	392	208,3	428	229,2
356	187,7	393	208,8	429	229,8
357	188,3	394	209,4	430	230,4
358	188,9	395	210,0	431	231,0
359	189,4	396	210,6	432	231,6
360	190,0	397	211,2	433	232,2
361	190,0	398	211,7	434	232,8
362	191,1	399	212,3	435	233,4
363	191,7	400	212,9	436	233,9

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
437	234,5	446	239,8	455	245,2
438	235,1	447	240,4	456	245,7
439	235,7	448	241,0	457	246,3
440	236,3	449	241,6	458	246,9
441	236,9	450	242,2	459	247,5
442	237,5	451	242,8	460	248,1
443	238,1	452	243,4	461	248,7
444	238,7	453	244,0	462	249,3
445	239,3	454	244,6	463	249,9

Wir wollen nochmals erwähnen, dass die Traubenzuckersorten des Handels in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind, und dass bei Bestimmung mit der Fehling'schen Lösung die Resultate um so höher ausfallen, je unreiner die betreffenden Sorten sind. Fast alle Traubenzucker enthalten, wie bereits oben erwähnt ist, je nach der Darstellung, namentlich wenn die Invertirung des Stärkemehls mit ungenügenden Mengen oder sehr verdünnten Säuren vorgenommen wurde, mehr oder weniger Maltose. Da diese zwischen Dextrin und Dextrose stehende Zuckerart die Fehling'sche Lösung ebenfalls reducirt, so wird sie in Folge dessen als Traubenzucker berechnet, wenngleich ihr Reductionsvermögen nur $^2/_3$ von dem der Dextrose beträgt (nach Märcker reduciren 100 Thle. trockene Maltose 147 Thle., 100 Thle. Dextrose dagegen 220,5 Thle. Kupferoxyd). Zuverlässige Trennungsmethoden von Maltose und Dextrose sind bislang noch nicht bekannt. In Betreff der Untersuchungen von Soxhlet über das Reductionsvermögen der Maltose müssen wir uns bescheiden, auf die Originalabhandlung (Journal f. prakt. Chemie 1880, Heft 7 und 8) hingewiesen zu haben.

Das Dextrin, welches zuweilen in nicht unerheblicher Menge im Traubenzucker sich findet, ist bei kurzer Einwirkung ohne wesentlichen Einfluss auf die Fehling'sche Lösung, so dass dasselbe als nicht direct reductionsfähig anzusprechen ist. Durch längeres Kochen mit der betreffenden Lösung erscheint jedoch das Dextrin reductionsfähig zu werden. Nach Salomon[1]) sind die gewonnenen Zahlen für Dextrose bald zu niedrig, bald zu hoch, sobald Dextrine vorhanden sind, auch dann, wenn diese an sich nicht reductionsfähig sind. (Siehe auch unter „Dextrin".)

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 14, 2711.

Abänderungen der Fehling'schen Methode. Vielfach sind Methoden vorgeschlagen, das Kupferoxydul nicht durch Salpetersäure in Oxyd überzuführen, oder als Metall zu wägen, sondern nach dem Vorschlage von Schwarz [1]) und von Mohr [2]) das Oxydul mit Eisenoxydsulfat zu oxydiren und das hierbei entstehende Eisenoxydulsulfat mit Chamäleon zu titriren. 100 Traubenzucker entsprechen 198,2 Kupferoxydul oder 155,5 Eisen. Perrot [3]) schlug vor, das Oxydul in Salpetersäure zu lösen und mit Cyankalium zu titriren; allein Ulbricht [4]) macht darauf aufmerksam, dass nach dieser Methode übereinstimmende Resultate nur dann zu erhalten sind, wenn mit gleichen Mengen Salpetersäure, bei gleicher Endverdünnung und mit gleich concentrirter Cyankaliumlösung gearbeitet wird. Nach Jean [5]) soll das Kupferoxydul in Salzsäure gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat gegossen werden; 1 Thl. Silber soll 0,2 Thln. Dextrose entsprechen. Verfährt man nach irgend einer dieser Methoden, so darf von der oben beschriebenen Auswaschung mit heissem Wasser und dem heissen Filtriren nicht abgewichen werden, da das ausgeschiedene Kupferoxydul durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs sich allmälig als Oxyd bezw. Hydroxydsalz löst. Weil [6]) hat in Vorschlag gebracht, statt des reducirten Kupferoxyduls das nicht reducirte Kupferoxyd der Fehling'schen Lösung durch Titration mit Zinnchlorür zu bestimmen. Allein alle diese Methoden liefern nach Soxhlet's Untersuchungen falsche Resultate, da sämmtlichen die Annahme zu Grunde liegt, dass 1 Thl. Traubenzucker 10 Thle. Kupferoxydul reducirt und dass dieses Verhältniss ein ganz constantes, unabhängig von Menge und Verdünnung des Reagens, ist. Nach Degener [7]) soll die Ursache der Unzuverlässigkeit der Reduction mit Fehling'scher Lösung hauptsächlich in der Beschaffenheit der reducirenden Kupferoxydverbindungen liegen. Er giebt deshalb die Zusammensetzung einer alkalischen Kupferlösung an, welche ein constantes Reductionsvermögen auch bei den verschiedensten Zuckermengen besitzen soll. 80,2 g weinsaures Kupfer in 400 ccm Normalnatronlauge gelöst (= 16 g Natronhydrat) werden zu $^1/_2$ Liter aufgefüllt. 1 Molecül Dextrose soll hierbei constant 6 Molecüle Kupferoxyd reduciren. Die Kochdauer kann 30 Minuten betragen und die Bestimmung des Kupferoxyduls erfolgt in derselben Weise, wie Soxhlet und Allihn angegeben haben. Für titrimetrische Bestimmungen ist die Lösung nicht geeignet. Degener's Angaben sind aber nicht ohne Widerspruch geblieben und weitere Bestätigung bleibt abzuwarten.

Die Versuche, die Fehling'sche Lösung wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch eine andere Zusammenstellung von Reagentien zu

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84, 84. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 296. — [3]) Berichte der chem. Gesellsch. 9, 19. — [4]) Ebendaselbst 10, 128. — [5]) Compt. rend. 73, 1397. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 284. — [7]) Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 31, 349.

ersetzen, sind wenig erfolgreich gewesen. Löwe [1]) wandte statt der Weinsäure in Fehling's Lösung Glycerin an; Soldaini [2]) nahm eine Lösung von 15 g gefälltem Kupfercarbonat und 416 g Monokaliumcarbonat in 1400 ccm Wasser; Pellet [3]) nimmt 68,7 g Kupfersulfat, 200 g Seignettesalz, 100 g trockene Soda und 6,87 g Salmiak zu 1000 ccm gelöst [4]).

d) Sonstige Dextrosebestimmungsmethoden. Von anderen Methoden, denen als Reagens nicht eine Kupferverbindung zur Grundlage dient, seien kurz erwähnt: die Ferricyankalium-Methode. Dieselbe wurde von Gentele [5]) beschrieben und von Stahlschmidt [6]) modificirt und beruht auf der Reduction einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium (10,980 g sind äquivalent 1 g Dextrose). Nach Angaben mehrerer Analytiker fallen die Resultate nicht genau aus, da die Endreaction, das Eintreten einer bleibenden grüngelben Farbe, nicht scharf zu beobachten ist (Stammer). Knapp [7]) hat sich als Probeflüssigkeit einer Quecksilberlösung (10 g Cyanquecksilber, 100 ccm Natronlauge von 1,145 specifischem Gewicht zu 1 Liter aufgefüllt) bedient und als Indicator für die Ausfällung sämmtlichen Quecksilbers Schwefelammonium angewandt. Pillitz [8]) erhielt nach dieser Methode sehr genaue Resultate; neuerdings haben jedoch Sachsse und Brumme [9]) die Ungenauigkeit der Endreaction nachgewiesen, dadurch, dass sie sich einer alkalischen Zinnsalzlösung als Indicator bedienten, und haben eine neue Probeflüssigkeit vorgeschlagen (18 g Jodquecksilber, 25 g Jodkalium mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt; 40 ccm dieser Lösung entsprechen 0,134 g Dextrose). Als Indicator dient die oben erwähnte alkalische Zinnoxydullösung (hergestellt durch Uebersättigen der Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Natronlauge). Die Ausführung des Versuches geschieht wie bei der Fehling'schen Titrationsmethode. Der Endpunkt (durch Tüpfelung ermittelt) ist daran zu erkennen, dass bei vollständiger Ausfällung des Quecksilbers beide Tropfen farblos erscheinen. Diese Methode soll genaue Resultate liefern; auch Soxhlet, welcher die Quecksilberlösungen geprüft hat, fand Sachsse's Angaben richtig, sobald der Zucker auf einmal zugesetzt wird; bei langsamem Zusatz, sowie beim Eintröpfeln von Zuckerlösungen aus der Bürette ist das Reductionsverhältniss ein anderes. (Siehe hierüber ausführlich Soxhlet's Abhandlung, Journal für praktische Chemie 1880, Nr. 7 und 8.) In letzter Zeit hat auch Hager eine Quecksilbermethode angegeben, welche nach

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 20. — [2]) Berichte der chem. Gesellsch. 9, 1126. — [3]) Journal des fabric. de sucre 19, 12. — [4]) Der Titer der letzteren Lösung schwankt je nach Concentration zwischen 10 ccm = 0,0526 und 0,0561 Dextrose; P. räth auch bei farblosen Lösungen das gefällte Kupferoxydul nicht zu filtriren, sondern dasselbe durch Zusatz von kochender Salzsäure zu lösen und den Kupferüberschuss der blauen Lösung durch Titration mit Zinnchlorür zu bestimmen. — [5]) Zeitschrift für analyt. Chem. 9, 453. — [6]) Berichte der chem. Gesellsch. 1, 141. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 395. — [8]) Ebendaselbst 10, 456. — [9]) Ebendaselbst 1877.

Ausweis der Beleganalysen genau ist. 30 g rothes Quecksilberoxyd werden mit 30 g Quecksilberacetat verrieben und mit 25 g concentrirter Essigsäure im Kolben übergossen; hierauf wird nach Zusatz von 50 g Kochsalz zu 1 Liter aufgefüllt. Auf 1 g erwarteter Dextrose sind 200 ccm dieser Lösung zuzusetzen; zweistündiges Kochen im Wasserbade ist erforderlich. Der Niederschlag von Quecksilberchlorür wird mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben ergiebt nach Division mit 5,88 das Gewicht der Dextrose.

4) Rübenzucker[1]).

Allgemeines. Uebersicht. Bei der Fabrikation des Zuckers unterliegen der Rohstoff und der Betrieb einer regelmässigen sehr ausgedehnten Beaufsichtigung und Ueberwachung. Auch das Erzeugniss, der Zucker, ist stets Gegenstand der Untersuchung; ebenso werden die Abfälle regelmässig, um einen Anhalt für den Betrieb zu haben, untersucht. Die Nebenabfälle, als erschöpfte Knochenkohle und Knochenkohlenschlamm, sind Handelsproducte, welche nach Gehalt bewerthet werden. Die bei einzelnen Verfahren gewonnenen Abfalllaugen werden theils der Landwirthschaft direct zugeführt, theils in chemischen Fabriken weiter verarbeitet. Dieselben kommen theils roh, theils verascht (Schlempekohle) in den Handel.

Rohstoff. *Rüben.* Als einziger Rohstoff für die Zuckergewinnung dient in Deutschland die Rübe. (Für Zwecke der Raffination ist das

---

[1]) Als Quellen sind benutzt worden: Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Braunschweig, Vieweg, 1872 (II. Aufl. 1887). E. von Lippmann, Die Zuckerarten und ihre Derivate, Braunschweig, Vieweg, 1882. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung desselben, Braunschweig, Vieweg, 1879. E. Commerson et E. Laugier, Guidepour l'analyse des matières sucrées etc., 2ième édition, Paris 1879. Grandeau, Handbuch der agriculturchemischen Analysen, Berlin, Wiegand, Hempel und Parey, 1879. Frühling u. Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc., III. Auflage. Braunschweig, Vieweg, 1885. Mehrere Monographien von Scheibler, betreffend die Untersuchung der Saturationsgase, des Calciumcarbonats der Knochenkohle u. s. w. als Manuscripte im Selbstverlag gedruckt. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, herausgegeben vom Vereins-Directorium, Berlin. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerfabrikation in der österreichisch-ungarischen Monarchie, Wien. Scheibler's neue Zeitschrift für die Rübenzuckerindustrie, Berlin. Herbertz, Deutsche Zuckerindustrie, Wochenschrift, Berlin. Stammer, Jahresberichte über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation, Braunschweig, Vieweg. Stammer, Taschenkalender für Zuckerfabrikanten, Berlin, Paul Parey.

Erzeugniss der Rohzuckerfabriken Rohstoff.) Die Zuckerrübe wird hauptsächlich auf ihren Gehalt an Zucker untersucht; wichtig ist ferner, den Saftgehalt derselben (Saftbestimmungsmethoden) und den Markgehalt (Markbestimmungen) zu wissen. Es ist meist erforderlich, den Saft einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, um die neben Zucker im Safte löslichen Stoffe zu erfahren (Gesammtnichtzucker), sowie letztere noch näher zu ermitteln (Aschenbestandtheile, sog. organischer Nichtzucker). — Gegenstand der Untersuchung in den Fabriklaboratorien ist auch der Rübensamen, hinsichtlich der Keimkraft, des Wassergehaltes und der fremden Beimischungen.

Hülfsrohstoffe. Als solche kommen in Frage: Kalk, Strontianit, Knochenkohle, (Kies), Schwefel, Salzsäure, Schwefelsäure, Soda u. s. w. Salzsäure, Schwefelsäure, Soda, Schwefel etc. werden auf ihren Handelswerth, sowie auf einen etwaigen Gehalt an für die Industrie besonders schädlichen Substanzen geprüft. Der Kalk, Kalkstein wird auf Calciumcarbonat, Calciumsulfat, sowie auf einige andere Bestandtheile untersucht. Die Knochenkohle ist häufig Gegenstand der Prüfung beim Einkauf und beim Betriebe; man bestimmt den Gehalt an Kohlenstoff, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, das specifische Gewicht und das Entfärbungsvermögen. Kies, welcher zuweilen anstatt Knochenkohle verwendet wird, darf keine in Wasser löslichen Bestandtheile enthalten. Der Aetzkalk (oder die Kalkmilch) wird auf den Gehalt an Calciumoxyd untersucht. Im Strontianit werden Strontiumcarbonat, Calciumcarbonat, Eisenoxyd und Thonerde und der in Säure unlösliche Rückstand ermittelt.

Betrieb. *Saftgewinnung.* Hier findet eine Untersuchung im ausgedehnten Maasse statt. Die Prüfung des Saftes ist dieselbe wie beim Rohstoff (siehe unten); nur ist die letztere eingehender, um etwaige Anhaltspunkte für die Weiterverarbeitung zu gewinnen.

Innerhalb der Controle der Saftgewinnung findet auch eine Prüfung der Abfallstoffe (Schnitzel u. s. w.) statt, welche sich auf Zucker- und Trockensubstanzbestimmung, seltener auf Feststellung einiger für die Landwirthschaft werthvoller Nährstoffe erstreckt; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zur Feststellung der Menge des gewonnenen Zuckersaftes (Saftausbeute) unentbehrlich. Der gewonnene Saft (Fabrikationssaft) wird auf Zucker, Nichtzucker u. s. w. untersucht.

Scheidung und Saturation. Die Untersuchungen, nach welchen der Betrieb dieser Station geregelt wird, erstrecken sich auf den Kalk, das Saturationsgas, den Scheideschlamm und die Säfte. (Kalk siehe bei „Hülfsrohstoff".) Das Saturationsgas wird qualitativ auf schädliche Beimengungen von Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff, und quantitativ auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd, welcher zwischen 12 bis 34 Proc.

schwankt, geprüft. Bei Scheideschlamm handelt es sich um die Feststellung des Zuckergehaltes. In dem Schlamm, welcher als Endabfallproduct die Fabrik verlässt, werden Wasser- und Zuckergehalt, seltener die für die Landwirthschaft Interesse habenden Stoffe (Stickstoff, Phosphorsäure, Calciumcarbonat u. s. w.) ermittelt. Die Untersuchung der Scheidesäfte, welche wiederholt vorzunehmen ist, erstreckt sich auf Trockensubstanz, Zucker, Nichtzucker und Alkalinität; die letztere wird schlechthin als von einem Gehalt an Calciumoxyd herrührend aufgefasst und berechnet; sie soll 0,2 Proc. nicht übersteigen und nicht unter 0,02 Proc. betragen.

Filtration und Verdampfung. Die Säfte, sowohl „Dick"- als „Dünnsaft", werden auf Alkalinität (die des Dünnsafts schwankt zwischen 0,02 bis 0,04 Proc., die des Dicksaftes zwischen 0,03 bis 0,12 Proc.) untersucht. Weiter prüft man ihre sog. Qualitätsverbesserung (Trockensubstanz, Zucker, Nichtzucker etc.), ebenso die Farbe, um hiernach die Leistung der Knochenkohle zu bemessen. Die Brüdenwasser der Verdampfapparate, ebenso die Fallwasser, müssen häufig auf Zucker untersucht werden, um etwaige Undichtigkeiten der Apparate, sowie fehlerhaftes Kochen zu verhüten. Da die Filter (resp. die Knochenkohle) durch Wasser abgesüsst werden und der Grad der Absüssung in den verschiedenen Fabriken verschieden ist, so findet häufig eine Untersuchung dieser „Absüsser" auf ihren Zuckergehalt statt; in Rohzuckerfabriken besitzen die Absüsser vielfach einen Zuckergehalt von 0,3 bis 0,5 Proc.; auch die Knochenkohle muss auf ihren Zuckergehalt geprüft werden.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Die regenerirte Knochenkohle darf an Calciumcarbonat nicht mehr als 13 Proc. enthalten; in den meisten Fabriken steigt der Gehalt hieran nicht über 10 und fällt nicht unter 6 Proc.; der Gehalt an Calciumsulfat soll 0,5 Proc. nicht übersteigen; die Kohle darf keine organische Stoffe, sowie kein Calciumsulfid enthalten. Die Untersuchung beschränkt sich deshalb auf die Ermittelung des Gehaltes an diesen Substanzen. Der verwendete Kies muss nach der Regeneration frei von beigemengten organischen Substanzen und von Kalksalzen sein.

Verkochen des Dicksaftes und *Verarbeitung der Füllmasse.* Der Dicksaft wird bekanntlich bis zur „Füllmasse" verdampft. Letztere wird auf Zucker, Wasser, Nichtzucker, Asche, Quotient etc. untersucht. Die Füllmasse wird in Product (I) und Syrup getrennt; diese werden auf weitere Producte (II, III) verarbeitet. Die Untersuchung der Syrupe geschieht wie die der Füllmasse; auch bei der Melasse (der Syrup, welcher keine weitere Krystallisation liefert, oder welcher als Endproduct die Fabrik verlässt) beschränkt sich die Untersuchung auf die Ermittelung der bei der Füllmasse genannten Stoffe. — Untersuchung der Producte siehe bei „Erzeugniss".

Verarbeitung der Melasse. Osmose. Die beim Osmoseverfahren angewandte Melasse, sowie die entsprechenden Zwischenproducte, Säfte, Füllmassen, werden wie die gewöhnlichen Fabrikationsproducte untersucht. Ermittelung des Zucker-, Nichtzucker- und Aschengehaltes, sowie die Ermittelung der Trockensubstanz ist geboten. Das Abfallproduct, das Osmosewasser, wird auf Zucker, Trockensubstanz u. s. w. untersucht. Die fertigen Producte siehe unter „Erzeugniss".

Melasse-Entzuckerung. Bei den verschiedenen Melasse-Entzuckerungsmethoden, den reinen Kalkverfahren (Steffen's Substitution und Ausscheidung) sowohl, als auch bei den Kalk-Alkohol-Verfahren (Elution nach Scheibler, Seyfferth, Manoury, Weinrich, Fällung nach Sostmann) unterliegt der Untersuchung der Aetzkalk (siehe unter Hülfsrohstoff) und die unlösliche Zucker-Kalk-Verbindung (Calciumsaccharat). Letzteres wird auf Zucker, Nichtzucker und Reinheit untersucht; nebenbei sind mehrere Bestandtheile des Nichtzuckers, welche Interesse bieten (Kalium- und Calciumverbindungen etc.) festzustellen. Die Abfalllauge wird auf Zuckergehalt und Reinheit untersucht; Bestimmung der Asche und Ermittelung des Gehaltes an Kaliumsalzen hierin ist geboten.

Bei der Darstellung des Zuckers aus der Melasse mittelst Strontian (Strontianitverfahren) wird der letztere, der Aetzstrontian (s. Hülfsrohstoff) sowie die unlösliche Zucker-Strontium-Verbindung (Strontiumsaccharat) untersucht. Im Uebrigen finden dieselben Gehaltsermittelungen statt wie bei den anderen Verfahren.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Von den verschiedenen Producten, welche als verkäufliche Handelswaare die Fabrik verlassen, unterscheidet man erste Producte und Nachproducte. Beide Sorten werden untersucht auf Zucker, Invertzucker, Wasser und Nichtzucker, auch wird in letzterem der Aschengehalt festgestellt. — Für Zwecke der Raffinerie ist die Ermittelung des Rendements des Rohzuckers nach Scheibler von Wichtigkeit.

Da es sich bei den meisten der in der Zuckerindustrie in Betracht kommenden Stoffe in erster Linie um die analytische Bestimmung des in ihnen enthaltenen Zuckers (Rohrzuckers, Saccharose) handelt, so seien hier vorweg, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Bemerkungen gestattet über die allgemeinen Bestimmungsmethoden dieses Körpers. — Man fasst alle diese Methoden unter dem Namen Saccharimetrie (saccharimetrische Methoden) zusammen. In der Industrie sind es wesentlich drei, nach welchen die Bestimmung des Rohrzuckers ausgeführt wird. Sie erfordern sämmtlich die Herstellung von Zuckerlösungen. Die in der Praxis am häufigsten angewandte Bestimmungsart beruht auf der Feststellung des specifischen Gewichts von Zuckerlösungen und geschieht mittelst Aräometer, man nennt sie deshalb die aräometrische oder

specifische Gewichtsmethode. Das specifische Gewicht der Lösung wird um so grösser, je höher ihr Gehalt an Zucker steigt, und die Bestimmung desselben wird um so genauer werden, je reiner die Lösung ist; desto unrichtiger, je mehr die Lösung an fremden Stoffen enthält, welche auf das specifische Gewicht einwirken.

Die zweite Methode, die Polarisationsmethode, beruht auf der physikalischen Eigenschaft der Zuckerlösungen, eine Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles zu bewirken; aus dem grösseren oder kleineren Betrag dieser Ablenkung schliesst man auf den Zuckergehalt der Lösung. Die Ermittelung der Ablenkung (des Drehungswinkels) geschieht in besonders dazu construirten Apparaten (Polarisationsapparate, Polarimeter, Saccharimeter). Die Polarisationsmethode ist die Rohrzuckerbestimmungsmethode *par excellence.*

Die dritte Methode ist die Inversionsmethode; sie beruht auf der Ueberführung des Rohrzuckers durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Invertzucker. Letzterer besitzt die Eigenschaft, die alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) in ähnlichem Verhältniss wie die Dextrose zu reduciren. Aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls kann deshalb auf die vorhandengewesene Zuckermenge geschlossen werden. Der Invertzucker zeigt aber auch in optischer Beziehung andere Eigenschaften als der Rohrzucker, er dreht die Polarisationsebene nach links. Dieses optische Verhalten hat man ebenfalls zur Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode gemacht. Je nach Benutzung dieser oder jener Eigenschaft unterscheidet man: eine Inversionsmethode mit Bestimmung des Zuckers auf chemischem Wege und eine Inversionsmethode mit Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege.

1) *Die Specifischegewichtsmethode.* Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann auf verschiedene Weise geschehen. Man wägt ein geeignetes Gefäss, gefüllt mit der zu untersuchenden Zuckerlösung, darauf dasselbe Gefäss, gefüllt mit reinem destillirtem Wasser. Aus diesen Zahlenwerthen (Grammen) berechnet sich das specifische Gewicht der Zuckerlösung nach der Gleichung;

$$\text{specif. Gew. der Zuckerlösung } (s) = \frac{\text{absolutes Gewicht derselben } (a)}{\text{absolutes Gewicht des Wassers } (v)}.$$

Man benutzt hierzu entweder ein Pyknometer oder, der Einfachheit halber, ein 100 ccm-Kölbchen, da 100 ccm destillirtes Wasser bei 17,5° C. 100 g wiegen; $s = \frac{a}{100}$. Hierbei ist nur zu beachten, dass das Kölbchen vor dem Einfüllen der Flüssigkeit absolut trocken sein und die Lösung eine Temperatur von 17,5° C. haben muss. Hat man eine nur geringe Flüssigkeitsmenge zur Verfügung, so kann man ein 50- oder 25 ccm-Kölbchen anwenden. Im letzten Falle ist in der Industrie vielfach die von Westphal verbesserte Mohr'sche Wage in Anwendung, welche auf dem physikalischen Gesetze beruht, dass der Gewichtsverlust, welchen ein

Körper beim Eintauchen in Flüssigkeiten erleidet, dem specifischen Gewicht derselben proportional ist. — Die bequemste und einfachste Art der Bestimmung ist jedoch die mit der Senkwage (Scalenaräometer) oder der Spindel. Wir setzen Gebrauch, Form, Einrichtung sowie Kenntniss des physikalischen Gesetzes, auf welchem die Senkwagen oder Aräometer beruhen, voraus. Aus dem specifischen Gewicht lässt sich auf berechneten Tabellen der Zuckergehalt der betreffenden Lösung in Gewichtsprocenten ablesen. Um auch dieser Mühe überhoben zu sein, sind in der Zuckerindustrie Aräometer in Gebrauch, welche an Stelle der Zahlen für die specifischen Gewichte, die diesen entsprechenden Beträge an aufgelöstem Zucker in Gewichtsprocenten abzulesen gestatten. Solche Aräometer nennt man Saccharimeter; dieselben sind zuerst von Balling in die Industrie eingeführt und später von Brix aufs Neue berechnet und controlirt worden; in Folge dessen werden auch die am Saccharimeter abgelesenen Grade „Grade Balling" (Bg) oder „Brix" (Bx) genannt.

Zuweilen bedient man sich, namentlich für schwere Flüssigkeiten, leider noch eines anderen von Beaumé construirten Aräometers, welches über den Zuckergehalt einer Lösung keinen directen Aufschluss giebt; die Scala ist eine willkürliche und die Grade stehen in keinem einfachen Verhältnisse zu dem Zuckergehalt verschiedener Lösungen. Nur mit Hülfe von entsprechenden Tabellen können diese Aräometer benutzt werden.

Scheibler und Mategczek[1]) haben eine ausführliche Tabelle berechnet, welche eine genaue Vergleichung zwischen Gewichtsprocenten (Graden nach Balling oder Brix), dem specifischen Gewicht und den Angaben der Beaumé'schen Spindel ermöglicht. Die Tabelle ist später von Stammer[2]) für den praktischen Gebrauch gekürzt.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie d. D. R. 15, 583; 20, 269. Jahrg. 1877, S. 32.

[2]) Stammer, Lehrbuch für Zuckerfabrikation. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1874, S. 38. Stammer, Kalender für Zuckerfabrikanten, Jahrg. I bis X.

Vergleich zwischen Procenten Zucker (Balling oder Brix), specifischem Gewichte und Graden Beaumé (Scheibler's und Mategczek's Tafeln für den praktischen Gebrauch abgekürzt).

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere [1]			neue, verbesserte	ältere
0,0	1,000	0,0	0,0	4,1	1,016	2,3	2,3
0,1	1,000	0,1	0,1	4,2	1,016	2,4	2,3
0,2	1,001	0,1	0,1	4,3	1,017	2,4	2,4
0,3	1,001	0,2	0,2	4,4	1,017	2,5	2,4
0,4	1,001	0,2	0,2	4,5	1,018	2,55	2,5
0,5	1,002	0,3	0,3	4,6	1,018	2,6	2,6
0,6	1,002	0,3	0,3	4,7	1,018	2,7	2,6
0,7	1,003	0,4	0,4	4,8	1,019	2,7	2,7
0,8	1,003	0,45	0,4	4,9	1,019	2,8	2,7
0,9	1,003	0,5	0,5	5,0	1,020	2,8	2,8
1,0	1,004	0,6	0,55	5,1	1,020	2,9	2,8
1,1	1,004	0,6	0,6	5,2	1,020	2,95	2,9
1,2	1,005	0,7	0,7	5,3	1,021	3,0	2,9
1,3	1,005	0,7	0,7	5,4	1,021	3,1	3,0
1,4	1,005	0,8	0,8	5,5	1,022	3,1	3,0
1,5	1,006	0,85	0,8	5,6	1,022	3,2	3,1
1,6	1,006	0,9	0,9	5,7	1,023	3,2	3,2
1,7	1,007	1,0	0,9	5,8	1,023	3,3	3,2
1,8	1,007	1,0	1,0	5,9	1,023	3,35	3,3
1,9	1,007	1,1	1,05	6,0	1,024	3,4	3,3
2,0	1,008	1,1	1,1	6,1	1,024	3,5	3,4
2,1	1,008	1,2	1,2	6,2	1,025	3,5	3,4
2,2	1,009	1,2	1,2	6,3	1,025	3,6	3,5
2,3	1,009	1,3	1,3	6,4	1,025	3,6	3,6
2,4	1,009	1,4	1,3	6,5	1,026	3,7	3,6
2,5	1,010	1,4	1,4	6,6	1,026	3,7	3,7
2,6	1,010	1,5	1,4	6,7	1,027	3,8	3,7
2,7	1,011	1,5	1,5	6,8	1,027	3,9	3,8
2,8	1,011	1,6	1,55	6,9	1,027	3,9	3,8
2,9	1,011	1,6	1,6	7,0	1,928	4,0	3,9
3,0	1,012	1,7	1,7	7,1	1,028	4,0	3,9
3,1	1,012	1,8	1,7	7,2	1,029	4,1	4,0
3,2	1,013	1,8	1,8	7,3	1,029	4,1	4,1
3,3	1,013	1,9	1,8	7,4	1,029	4,2	4,1
3,4	1,013	1,9	1,9	7,5	1,030	4,25	4,2
3,5	1,014	2,0	1,9	7,6	1,030	4,3	4,2
3,6	1,014	2,0	2,0	7,7	1,031	4,4	4,3
3,7	1,015	2,1.	2,0	7,8	1,031	4,4	4,3
3,8	1,015	2,2	2,1	7,9	1,031	4,5	4,4
3,9	1,015	2,2	2,2	8,0	1,032	4,5	4,4
4,0	1,016	2,3	2,2				

[1] Diese, in den Originaltabellen mit n bezeichneten, sind die den meist gebräuchlichen Instrumenten (auch wohl holländischen genannt) entsprechenden, obwohl ungenaueren; die in der vorhergehenden Spalte sind die in jenen Tabellen mit n¹ bezeichneten.

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
8,1	1,032	4,6	4,5	13,1	1,053	7,4	7,3
8,2	1,033	4,6	4,6	13,2	1,054	7,5	7,3
8,3	1,033	4,7	4,6	13,3	1,054	7,5	7,4
8,4	1,034	4,8	4,7	13,4	1,055	7,6	7,4
8,5	1,034	4,8	4,7	13,5	1,055	7,6	7,5
8,6	1,034	4,9	4,8	13,6	1,055	7,7	7,5
8,7	1,035	4,9	4,8	13,7	1,056	7,75	7,6
8,8	1,035	5,0	4,9	13,8	1,056	7,8	7,65
8,9	1,036	5,0	4,9	13,9	1,057	7,9	7,7
9,0	1,036	5,1	5,0	14,0	1,057	7,9	7,8
9,1	1,036	5,2	5,05	14,1	1,057	8,0	7,8
9,2	1,037	5,2	5,1	14,2	1,058	8,0	7,9
9,3	1,037	5,3	5,2	14,3	1,058	8,1	7,9
9,4	1,038	5,3	5,2	15,4	1,059	8,1	8,0
9,5	1,038	5,4	5,3	14,5	1,059	8,2	8,0
9,6	1,038	5,4	5,3	14,6	1,060	8,3	8,1
9,7	1,039	5,5	5,4	14,7	1,060	8,3	8,15
9,8	1,039	5,55	5,4	14,8	1,060	8,4	8,2
9,9	1,040	5,6	5,5	14,9	1,061	8,4	8,3
10,0	1,040	5,7	5,55	15,0	1,061	8,5	8,3
10,1	1,041	5,7	5,6	15,1	1,062	8,5	8,4
10,2	1,041	5,8	5,7	15,2	1,062	8,65	8,4
10,3	1,041	5,8	5,7	15,3	1,063	8,6	8,5
10,4	1,042	5,9	5,8	15,4	1,063	8,7	8,5
10,5	1,042	5,9	5,8	15,5	1,063	8,8	8,6
10,6	1,043	6,0	5,9	15,6	1,064	8,8	8,65
10,7	1,043	6,1	5,9	15,7	1,064	8,9	8,7
10,8	1,043	6,1	6,0	15,8	1,065	8,9	8,8
10,9	1,044	6,2	6,05	15,9	1,065	9,0	8,8
11,0	1,044	6,2	6,1	16,0	1,066	9,0	8,9
11,1	1,045	6,3	6,2	16,1	1,066	9,1	8,9
11,2	1,045	6,3	6,2	16,2	1,067	9,2	9,0
11,3	1,046	6,4	6,3	16,3	1,067	9,2	9,0
11,4	1,046	6,5	6,3	16,4	1,067	9,3	9,1
11,5	1,046	6,5	6,4	16,5	1,068	9,3	9,1
11,6	1,047	6,6	6,4	16,6	1,068	9,4	9,2
11,7	1,047	6,6	6,5	16,7	1,069	9,4	9,25
11,8	1,048	6,7	6,55	16,8	1,069	9,5	9,3
11,9	1,048	6,7	6,6	16,9	1,070	9,5	9,4
12,0	1,049	6,8	6,7	17,0	1,070	9,6	9,4
12,1	1,049	6,8	6,7	17,1	1,070	9,7	9,5
12,2	1,049	6,9	6,8	17,2	1,071	9,7	9,5
12,3	1,050	7,0	6,8	17,3	1,071	9,8	9,6
12,4	1,050	7,0	6,9	17,4	1,072	9,8	9,6
12,5	1,051	7,1	6,9	17,5	1,072	9,9	9,7
12,6	1,051	7,1	7,0	17,6	1,073	9,9	9,75
12,7	1,051	7,2	7,05	17,7	1,073	10,0	9,8
12,8	1,052	7,2	7,1	17,8	1,074	10,0	9,9
12,9	1,052	7,3	7,2	17,9	1,074	10,1	9,9
13,0	1,053	7,4	7,2	18,0	1,074	10,1	10,0

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere	Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere
18,1	1,075	10,2	10,0	23,1	1,097	13,0	12,8
18,2	1,075	10,3	10,1	23,2	1,098	13,1	12,8
18,3	1,076	10,3	10,1	23,3	1,098	13,1	12,9
18,4	1,076	10,4	10,2	23,4	1,099	13,2	12,9
18,5	1,077	10,4	10,2	23,5	1,099	13,2	13,0
18,6	1,077	10,5	10,3	23,6	1,100	13,3	13,0
18,7	1,078	10,5	10,35	23,7	1,100	13,3	13,1
18,8	1,078	10,6	10,4	23,8	1,101	13,4	13,15
18,9	1,078	10,6	10,5	23,9	1,101	13,5	13,2
19,0	1,079	10,7	10,5	24,0	1,101	13,5	13,3
19,1	1,079	10,8	10,6	24,1	1,102	13,6	13,3
19,2	1,080	10,8	10,6	24,2	1,102	13,6	13,4
19,3	1,080	10,9	10,7	24,3	1,103	13,7	13,4
19,4	1,081	10,9	10,7	24,4	1,103	13,7	13,5
19,5	1,081	11,0	10,8	24,5	1,104	13,8	13,5
19,6	1,081	11,1	10,85	24,6	1,104	13,8	13,6
19,7	1,082	11,1	10,9	24,7	1,105	13,9	13,6
19,8	1,082	11,2	11,0	24,8	1,105	14,0	13,7
19,9	1,083	11,2	11,0	24,9	1,106	14,0	13,75
20,0	1,083	11,3	11,1	25,0	1,106	14,1	13,8
20,1	1,084	11,3	11,1	25,1	1,107	14,1	13,9
20,2	1,084	11,4	11,2	25,2	1,107	14,2	13,9
20,3	1,085	11,5	11,2	25,3	1,107	14,2	14,0
20,4	1,085	11,5	11,3	25,4	1,108	14,3	14,0
20,5	1,086	11,6	11,3	25,5	1,108	14,3	14,1
20,6	1,086	11,6	11,4	25,6	1,109	14,4	14,1
20,7	1,086	11,7	11,45	25,7	1,109	14,5	14,2
20,8	1,087	11,7	11,5	25,8	1,110	14,5	14,2
20,9	1,087	11,8	11,6	25,9	1,110	14,6	14,3
21,0	1,088	11,8	11,6	26,0	1,111	14,6	14,35
21,1	1,088	11,9	11,7	26,1	1,111	14,7	14,4
21,2	1,089	11,95	11,7	26,2	1,112	14,7	14,5
21,3	1,089	12,0	11,8	26,3	1,112	14,8	14,5
21,4	1,090	12,0	11,8	26,4	1,113	14,85	14,6
21,5	1,090	12,1	11,9	26,5	1,113	14,9	14,6
21,6	1,090	12,1	11,95	26,6	1,114	15,0	14,7
21,7	1,091	12,2	12,0	26,7	1,114	15,0	14,7
21,8	1,091	12,3	12,05	26,8	1,114	15,1	14,8
21,9	1,092	12,3	12,1	26,9	1,115	15,1	14,8
22,0	1,092	12,4	12,2	27,0	1,115	15,2	14,9
22,1	1,093	12,5	12,2	27,1	1,116	15,2	14,9
22,2	1,093	12,5	12,3	27,2	1,116	15,3	15,0
22,3	1,094	12,6	12,3	27,3	1,117	15,3	15,1
22,4	1,094	12,6	12,4	27,4	1,117	15,4	15,1
22,5	1,095	12,7	12,4	27,5	1,118	15,5	15,2
22,6	1,095	12,7	12,5	27,6	1,118	15,5	15,2
22,7	1,095	12,8	12,55	27,7	1,119	15,6	15,3
22,8	1,096	12,85	12,6	27,8	1,119	15,6	15,3
22,9	1,096	12,9	12,7	27,9	1,120	15,7	15,4
23,0	1,097	13,0	12,7	28,0	1,120	15,7	15,4

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere	Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere
28,1	1,121	15,8	15,5	33,1	1,145	18,55	18,2
28,2	1,121	15,8	15,55	33,2	1,145	18,6	18,25
28,3	1,122	15,9	15,6	33,3	1,146	18,7	18,3
28,4	1,122	16,0	15,7	33,4	1,146	18,7	18,4
28,5	1,122	16,0	15,7	33,5	1,147	18,8	18,4
28,6	1,123	16,1	15,8	33,6	1,147	18,8	18,5
28,7	1,123	16,1	15,8	33,7	1,148	18,9	18,5
28,8	1,124	16,2	15,9	33,8	1,148	18,9	18,6
28,9	1,124	16,2	15,9	33,9	1,149	19,0	18,6
29,0	1,125	16,3	16,0	34,0	1,149	19,05	18,7
29,1	1,125	16,3	16,0	34,1	1,150	19,1	18,7
29,2	1,126	16,4	16,1	34,2	1,150	19,2	18,8
29,3	1,126	16,5	16,1	34,3	1,151	19,2	18,85
29,4	1,127	16,5	16,2	34,4	1,151	19,3	18,9
29,5	1,127	16,6	16,25	34,5	1,152	19,3	18,95
29,6	1,128	16,6	16,3	34,6	1,152	19,4	19,0
29,7	1,128	16,7	16,4	34,7	1,153	19,4	19,1
29,8	1,129	16,7	16,4	34,8	1,153	19,5	19,1
29,9	1,129	16,8	16,5	34,9	1,154	19,5	19,2
30,0	1,130	16,8	16,5	35,0	1,154	19,6	19,2
30,1	1,130	16,9	16,6	35,1	1,155	19,65	19,3
30,2	1,131	16,95	16,6	35,2	1,155	19,7	19,3
30,3	1,131	17,0	16,7	35,3	1,156	19,8	19,4
30,4	1,132	17,1	16,7	35,4	1,156	19,8	19,4
30,5	1,132	17,1	16,8	35,5	1,157	19,9	19,5
30,6	1,133	17,2	16,85	35,6	1,157	19,9	19,55
30,7	1,133	17,2	16,9	35,7	1,158	20,0	19,6
30,8	1,134	17,3	17,0	35,8	1,158	20,0	19,65
30,9	1,134	17,3	17,0	35,9	1,159	20,1	19,7
31,0	1,134	17,4	17,1	36,0	1,159	20,1	19,8
31,1	1,135	17,45	17,1	36,1	1,160	20,2	19,8
31,2	1,135	17,5	17,2	36,2	1,160	20,25	19,9
31,3	1,136	17,6	17,2	36,3	1,161	20,3	19,9
31,4	1,136	17,6	17,3	36,4	1,161	20,4	20,0
31,5	1,137	17,7	17,3	36,5	1,162	20,4	20,0
31,6	1,137	17,7	17,4	36,6	1,162	20,5	20,1
31,7	1,138	17,8	17,4	36,7	1,163	20,5	20,1
31,8	1,138	17,8	17,5	36,8	I,163	20,6	20,2
31,9	1,139	17,9	17,55	36,9	1,164	20,6	20,2
32,0	1,139	17,95	17,6	37,0	1,164	20,7	20,3
32,1	1,140	18,0	17,7	37,1	1,165	20,7	20,35
32,2	1,140	18,0	17,7	37,2	1,165	20,8	20,4
32,3	1,141	18,1	17,8	37,3	1,166	20,9	20,5
32,4	1,141	18,2	17,8	37,4	1,166	20,9	20,5
32,5	1,142	18,2	17,9	37,5	1,167	21,0	20,6
32,6	1,142	18,3	17,9	38,6	1,167	21,0	20,6
32,7	1,143	18,3	18,0	37,7	1,168	21,1	20,7
32,8	1,143	18,4	18,0	37,8	1,168	21,1	20,7
32,9	1,144	18,4	18,1	37,9	1,169	21,2	20,8
33,0	1,144	18,5	18,15	38,0	1,169	21,2	20,8

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere	Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere
38,1	1,170	21,3	20,9	43,1	1,196	24,0	23,55
38,2	1,170	21,35	20,9	43,2	1,196	24,1	23,6
38,3	1,171	21,4	21,0	43,3	1,197	24,1	23,7
38,4	1,171	21,5	21,05	43,4	1,197	24,2	23,7
38,5	1,172	21,5	21,1	43,5	1,198	24,2	23,8
38,6	1,172	21,6	21,15	43,6	1,198	24,3	23,8
38,7	1,173	21,6	21,2	43,7	1,199	24,3	23,9
38,8	1,173	21,7	21,3	43,8	1,199	24,4	23,9
38,9	1,174	21,7	21,3	43,9	1,200	24,4	24,0
39,0	1,174	21,8	21,4	44,0	1,200	24,5	24,0
39,1	1,175	21,8	21,4	44,1	1,201	24,5	24,1
39,2	1,175	21,9	21,5	44,2	1,201	24,6	24,1
39,3	1,176	21,9	21,5	44,3	1,202	24,65	24,2
39,4	1,176	22,0	21,6	44,4	1,202	24,7	24,2
39,5	1,177	22,05	21,6	44,5	1,203	24,8	24,3
39,6	1,177	22,1	21,7	44,6	1,204	24,8	24,35
39,7	1,178	22,2	21,7	44,7	1,204	24,9	24,4
39,8	1,178	22,2	21,8	44,8	1,205	24,9	24,45
39,9	1,179	22,3	21,85	44,9	1,205	25,0	24,5
40,0	1,179	22,3	21,9	45,0	1,206	25,0	24,6
40,1	1,180	22,4	22,0	45,1	1,206	25,1	24,6
40,2	1,180	22,4	22,0	45,2	1,207	25,1	24,7
40,3	1,181	22,5	22,1	45,3	1,207	25,2	24,7
40,4	1,181	22,5	22,1	45,4	1,208	25,2	24,8
40,5	1,182	22,6	22,2	45,5	1,208	25,3	24,8
40,6	1,183	22,6	22,2	45,6	1,209	25,4	24,9
40,7	1,183	22,7	22,3	45,7	1,209	25,4	24,9
40,8	1,184	22,8	22,3	45,8	1,210	25,5	25,0
40,9	1,184	22,8	22,4	45,9	1,210	25,5	25,0
41,0	1,185	22,9	22,4	46,0	1,211	25,6	25,1
41,1	1,185	22,9	22,5	46,1	1,212	25,6	25,1
41,2	1,186	23,0	22,5	46,2	1,212	25,7	25,2
41,3	1,186	23,0	22,6	46,3	1,213	25,7	25,2
41,4	1,187	23,1	22,65	46,4	1,213	25,8	25,3
41,5	1,187	23,1	22,7	46,5	1,214	25,8	25,35
41,6	1,188	23,2	22,75	46,6	1,214	25,9	25,4
41,7	1,188	23,25	22,8	46,7	1,215	25,95	25,45
41,8	1,189	23,3	22,9	46,8	1,215	26,0	25,5
41,9	1,189	23,4	22,9	46,9	1,216	26,1	25,6
42,0	1,190	23,4	23,0	47,0	1,216	26,1	25,6
42,1	1,190	23,5	23,0	47,1	1,217	26,2	25,7
42,2	1,191	23,5	23,1	47,2	1,217	26,2	25,7
42,3	1,191	23,6	23,1	47,3	1,218	26,3	25,8
42,4	1,192	23,6	23,2	47,4	1,219	26,3	25,8
42,5	1,192	23,7	23,2	47,5	1,219	26,4	25,9
42,6	1,193	23,7	23,3	47,6	1,220	26,4	25,9
42,7	1,193	23,8	23,3	47,7	1,220	26,5	26,0
42,8	1,194	23,8	23,4	47,8	1,221	26,5	26,0
42,9	1,195	23,9	23,45	47,9	1,221	26,6	26,1
43,0	1,195	23,95	23,5	48,0	1,222	26,6	26,1

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
48,1	1,222	26,7	26,2	53,1	1,250	29,4	28,8
48,2	1,223	26,75	26,2	53,2	1,251	29,4	28,85
48,3	1,223	26,8	26,3	53,3	1,251	29,5	28,9
48,4	1,224	26,9	26,35	53,4	1,252	29,5	28,9
48,5	1,225	26,9	26,4	53,5	1,252	29,6	29,0
48,6	1,225	27,0	26,45	53,6	1,253	29,6	29,1
48,7	1,226	27,0	26,5	53,7	1,253	29,7	29,1
48,8	1,226	27,1	26,6	53,8	1,254	29,7	29,2
48,9	1,227	27,1	26,6	53,9	1,255	29,8	29,2
49,0	1,227	27,2	26,7	54,0	1,255	29,8	29,3
49,1	1,228	27,2	26,7	54,1	1,256	29,9	29,3
49,2	1,228	27,3	26,8	54,2	1,256	29,9	29,4
49,3	1,229	27,3	26,8	54,3	1,257	30,0	29,4
49,4	1,229	27,4	26,9	54,4	1,257	30,05	29,5
49,5	1,230	27,4	26,9	54,5	1,258	30,1	29,5
49,6	1,231	27,5	27,0	54,6	1,259	30,2	29,6
49,7	1,231	27,6	27,0	54,7	1,259	30,2	29,6
49,8	1,232	27,6	27,1	54,8	1,260	30,3	29,7
49,9	1,232	27,7	27,1	54,9	1,260	30,3	29,7
50,0	1,233	27,7	27,2	55,0	1,261	30,4	29,8
50,1	1,233	27,8	27,2	55,1	1,261	30,4	29,8
50,2	1,234	27,8	27,3	55,2	1,262	30,5	29,9
50,3	1,234	27,9	27,3	55,3	1,263	30,5	29,9
50,4	1,235	27,9	27,4	55,4	1,263	30,6	30,0
50,5	1,236	28,0	27,45	55,5	1,264	30,6	30,05
50,6	1,236	28,0	27,5	55,6	1,264	30,7	30,1
50,7	1,237	28,1	27,55	55,7	1,265	30,7	30,15
50,8	1,237	28,1	27,6	55,8	1,265	30,8	30,2
50,9	1,238	28,2	27,7	55,9	1,266	30,8	30,25
51,0	1,238	28,2	27,7	56,0	1,267	30,9	30,3
51,1	1,239	28,3	27,8	56,1	1,267	30,9	30,4
51,2	1,239	28,35	27,8	56,2	1,268	31,0	30,4
51,3	1,240	28,4	27,9	56,3	1,268	31,05	30,5
51,4	1,240	28,5	27,9	56,4	1,269	31,1	30,5
51,5	1,241	28,5	28,0	56,5	1,269	31,2	30,6
51,6.	1,242	28,6	28,0	56,6	1,270	31,2	30,6
51,7	1,242	28,6	28,1	56,7	1,271	31,3	30,7
51,8	1,243	28,7	28,1	56,8	1,271	31,3	30,7
51,9	1,243	28,7	28,2	56,9	1,272	31,4	30,8
52,0	1,244	28,8	28,2	57,0	1,272	31,4	30,8
52,1	1,244	28,8	28,3	57,1	1,273	31,5	30,9
52,2	1,245	28,9	28,3	57,2	1,273	31,5	30,9
52,3	1,246	28,9	28,4	57,3	1,274	31,6	31,0
52,4	1,246	29,0	28,4	57,4	1,275	31,6	31,0
52,5	1,247	29,0	28,5	57,5	1,275	31,7	31,1
52,6	1,247	29,1	28,5	57,6	1,276	31,7	31,1
52,7	1,248	29,15	28,6	57,7	1,276	31,8	31,2
52,8	1,248	29,2	28,65	57,8	1,277	31,8	31,2
52,9	1,249	29,2	28,7	57,9	1,278	31,9	51,3
53,0	1,249	29,3	28,75	58,0	1,278	31,9	31,3

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
58,1	1,279	32,0	31,4	63,1	1,308	34,6	33,9
58,2	1,279	32,0	31,4	63,2	1,309	34,6	34,0
58,3	1,280	32,1	31,5	63,3	1,310	34,7	34,0
58,4	1,280	32,15	31,5	63,4	1,310	34,7	34,1
58,5	1,281	32,2	31,6	63,5	1,311	34,8	34,1
58,6	1,282	32,3	31,6	63,6	1,311	34,85	34,2
58,7	1,282	32,3	31,7	63,7	1,312	34,9	34,2
58,8	1,283	32,4	31,7	63,8	1,313	34,95	34,3
58,9	1,283	32,4	31,8	63,9	1,313	35,0	34,3
59,0	1,284	32,5	31,85	64,0	1,314	35,1	34,4
59,1	1,285	32,5	31,9	64,1	1,314	35,1	34,4
59,2	1,285	32,6	31,95	64,2	1,315	35,2	34,5
59,3	1,286	32,6	32,0	64,3	1,316	35,2	34,5
59,4	1,286	32,7	32,05	64,4	1,316	35,3	34,6
59,5	1,287	32,7	32,1	64,5	1,317	35,3	34,6
59,6	1,288	32,8	32,15	64,6	1,317	35,4	34,7
59,7	1,288	32,8	32,2	64,7	1,318	35,4	34,7
59,8	1,289	32,9	32,3	64,8	1,319	35,5	34,8
59,9	1,289	32,9	32,3	64,9	1,319	35,5	34,8
60,0	1,290	33,0	32,4	65,0	1,320	35,6	34,9
60,1	1,290	33,0	32,4	65,1	1,320	35,6	34,95
60,2	1,291	33,1	32,5	65,2	1,321	35,7	35,0
60,3	1,292	33,1	32,5	65,3	1,322	35,7	35,05
60,4	1,292	33,2	32,6	65,4	1,322	35,8	35,1
60,5	1,293	33,2	32,6	65,5	1,323	35,8	35,15
60,6	1,293	33,3	32,7	65,6	1,324	35,9	35,2
60,7	1,294	33,35	32,7	65,7	1,324	35,9	35,25
60,8	1,295	33,4	32,8	65,8	1,325	36,0	35,3
60,9	1,295	33,45	32,8	65,9	1,325	36,0	35,35
61,0	1,296	33,5	32,9	66,0	1,326	36,1	35,4
61,1	1,296	33,6	32,9	66,1	1,327	36,1	35,5
61,2	1,297	33,6	33,0	66,2	1,327	36,2	35,5
61,3	1,298	33,7	33,0	66,3	1,328	36,2	35,6
61,4	1,298	33,7	33,1	66,4	1,328	36,3	35,6
61,5	1,299	33,8	33,1	66,5	1,329	36,3	35,7
61,6	1,299	33,8	33,2	66,6	1,330	36,4	35,7
61,7	1,300	33,9	33,2	66,7	1,330	36,4	35,8
61,8	1,301	33,9	33,3	66,8	1,331	36,5	35,8
61,9	1,301	34,0	33,3	66,9	1,531	36,5	35,9
62,0	1,302	34,0	33,4	67,0	1,332	36,6	35,9
62,1	1,302	34,1	33,4	67,1	1,333	36,6	36,0
62,2	1,303	34,1	33,5	67,2	1,333	36,7	36,0
62,3	1,304	34,2	33,5	67,3	1,334	36,75	36,1
62,4	1,304	34,2	33,6	67,4	1,335	36,8	36,1
62,5	1,305	34,3	33,6	67,5	1,335	36,85	36,2
62,6	1,305	34,3	33,7	67,6	1,336	36,9	36,2
62,7	1,306	34,4	33,7	67,7	1,336	36,95	36,3
62,8	1,307	34,4	33,8	67,8	1,337	37,0	36,3
62,9	1,307	34,5	33,8	67,9	1,338	37,0	36,4
63,0	1,308	34,5	33,9	68,0	1,338	37,1	36,4

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere	Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé neue, verbesserte	Grade Beaumé ältere
68,1	1,339	37,1	36,5	73,1	1,370	39,7	38,9
68,2	1,340	37,2	36,5	73,2	1,371	39,7	39,0
68,3	1,340	37,3	36,6	73,3	1,372	39,8	39,0
68,4	1,341	37,3	36,6	73,4	1,373	39,8	39,1
68,5	1,341	37,4	36,7	73,5	1,373	39,9	39,1
68,6	1,342	37,4	36,7	73,6	1,374	39,9	39,2
68,7	1,343	37,5	36,8	73,7	1,374	40,0	39,2
68,8	1,343	37,5	36,8	73,8	1,375	40,0	39,3
68,9	1,344	37,6	36,9	73,9	1,376	40,1	39,3
69,0	1,345	37,6	36,9	74,0	1,376	40,1	39,4
69,1	1,345	37,7	37,0	74,1	1,377	40,2	39,4
69,2	1,346	37,7	37,0	74,2	1,378	40,2	39,5
69,3	1,346	37,8	37,1	74,3	1,378	40,3	39,5
69,4	1,347	37,8	37,1	74,4	1,379	40,3	39,6
69,5	1,348	37,9	37,2	74,5	1,380	40,4	39,6
69,6	1,348	37,9	37,2	74,6	1,380	40,4	39,7
69,7	1,349	38,0	37,3	74,7	1,381	40,5	39,7
69,8	1,350	38,0	37,3	74,8	1,381	40,5	39,8
69,9	1,350	38,1	37,4	74,9	1,382	40,6	39,8
70,0	1,351	38,1	37,4	75,0	1,383	40,6	39,9
70,1	1,351	38,2	37,5	75,1	1,383	40,7	39,9
70,2	1,352	38,2	37,5	75,2	1,384	40,7	40,0
70,3	1,353	38,3	37,6	75,3	1,385	40,8	40,0
70,4	1,353	38,3	37,6	75,4	1,385	40,8	40,1
70,5	1,354	38,4	37,7	75,5	1,386	40,9	40,1
70,6	1,355	38,4	37,7	75,6	1,387	40,9	40,2
70,7	1,355	38,5	37,8	75,7	1,387	41,0	40,2
70,8	1,356	38,5	37,8	75,8	1,388	41,0	40,3
70,9	1,357	38,6	37,9	75,9	1,389	41,1	40,3
71,0	1,357	38,6	37,9	76,0	1,389	41,1	40,4
71,1	1,358	38,7	37,9	76,1	1,390	41,2	40,4
71,2	1,358	38,7	38,0	76,2	1,391	41,2	40,5
71,3	1,359	38,8	38,0	76,3	1,391	41,3	40,5
71,4	1,360	38,8	38,1	76,4	1,392	41,3	40,6
71,5	1,360	38,9	38,1	76,5	1,393	41,4	40,6
71,6	1,361	38,9	38,2	76,6	1,393	41,4	40,7
71,7	1,362	39,0	38,2	76,7	1,394	41,5	40,7
71,8	1,362	39,0	38,3	76,8	1,395	41,5	40,8
71,9	1,363	39,1	38,3	76,9	1,395	41,6	40,8
72,0	1,364	39,1	38,4	77,0	1,396	41,6	40,8
72,1	1,364	39,2	38,4	77,1	1,397	41,7	40,9
72,2	1,365	39,2	38,5	77,2	1,397	41,7	40,9
72,3	1,365	39,3	38,5	77,3	1,398	41,8	41,0
72,4	1,366	39,3	38,6	77,4	1,399	41,8	41,0
72,5	1,367	39,4	38,6	77,5	1,399	41,9	41,1
72,6	1,367	39,4	38,7	77,6	1,400	41,9	41,1
72,7	1,368	39,5	38,7	77,7	1,400	42,0	41,2
72,8	1,369	39,5	38,8	77,8	1,401	42,0	41,2
72,9	1,369	39,6	38,8	77,9	1,402	42,1	41,3
73,0	1,370	39,6	38,9	78,0	1,402	42,1	41,3

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
78,1	1,403	42,2	41,4	83,1	1,437	44,6	43,8
78,2	1,404	42,2	41,4	83,2	1,438	44,7	43,8
78,3	1,404	42,3	41,5	83,3	1,438	44,7	43,9
78,4	1,405	42,3	41,5	83,4	1,439	44,8	43,9
78,5	1,406	42,4	41,6	83,5	1,440	44,8	44,0
78,6	1,406	42,4	41,6	83,6	1,440	44,9	44,0
78,7	1,407	42,5	41,7	83,7	1,441	44,9	44,1
78,8	1,408	42,5	41,7	83,8	1,442	45,0	44,1
78,9	1,408	42,6	41,8	83,9	1,442	45,0	44,2
79,0	1,409	42,6	41,8	84,0	1,443	45,1	44,2
79,1	1,410	42,7	41,9	84,1	1,444	45,1	44,2
79,2	1,410	42,7	41,9	84,2	1,444	45,15	44,3
79,3	1,411	42,8	42,0	84,3	1,445	45,2	44,3
79,4	1,412	42,8	42,0	84,4	1,446	45,25	44,4
79,5	1,412	42,9	42,1	84,5	1,446	45,3	44,4
79,6	1,413	42,9	42,1	84,6	1,447	45,35	44,5
79,7	1,414	43,0	42,1	84,7	1,448	45,4	44,5
79,8	1,414	43,0	42,2	84,8	1,448	45,4	44,6
79,9	1,415	43,1	42,2	84,9	1,449	45,5	44,6
80,0	1,416	43,1	42,3	85,0	1,450	45,5	44,7
80,1	1,416	43,2	42,3	85,1	1,450	45,6	44,7
80,2	1,417	43,2	42,4	85,2	1,451	45,6	44,8
80,3	1,418	43,2	42,4	85,3	1,452	45,7	44,8
80,4	1,418	43,3	42,5	85,4	1,453	45,7	44,9
80,5	1,419	43,3	42,5	85,5	1,453	45,8	44,9
80,6	1,420	43,4	42,6	85,6	1,454	45,8	45,0
80,7	1,420	43,45	42,6	85,7	1,455	45,9	45,0
80,8	1,421	43,5	42,7	85,8	1,455	45,9	45,0
80,9	1,422	43,55	42,7	85,9	1,456	46,0	45,1
81,0	1,422	43,6	42,8	86,0	1,457	46,0	45,1
81,1	1,423	43,65	42,8	86,1	1,457	46,1	45,2
81,2	1,424	43,7	42,9	86,2	1,458	46,1	45,2
81,3	1,425	43,7	42,9	86,3	1,459	46,2	45,3
81,4	1,425	43,8	43,0	86,4	1,460	46,2	45,3
81,5	1,426	43,8	43,0	86,5	1,460	46,3	45,4
81,6	1,427	43,9	43,1	86,6	1,461	46,3	45,4
81,7	1,427	43,9	43,1	86,7	1,462	46,35	45,5
81,8	1,428	44,0	43,2	86,8	1,462	46,4	45,5
81,9	1,429	44,0	43,2	86,9	1,463	46,45	45,6
82,0	1,429	44,1	43,2	87,0	1,464	46,5	45,6
82,1	1,430	44,1	43,3	87,1	1,464	46,55	45,7
82,2	1,431	44,2	43,3	87,2	1,465	46,6	45,7
82,3	1,431	44,2	43,4	87,3	1,466	46,65	45,8
82,4	1,432	44,3	43,4	87,4	1,466	46,7	45,8
82,5	1,433	44,3	43,5	87,5	1,467	46,7	45,8
82,6	1,433	44,4	43,5	87,6	1,468	46,8	45,9
82,7	1,434	44,4	43,6	87,7	1,469	46,8	45,9
82,8	1,435	44,5	43,6	87,8	1,469	46,9	46,0
82,9	1,435	44,5	43,7	87,9	1,470	46,9	46,0
83,0	1,436	44,6	43,7	88,0	1,471	47,0	46,1

Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé		Gew.-Procente Zucker	Specif. Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, verbesserte	ältere			neue, verbesserte	ältere
88,1	1,471	47,0	46,1	92,1	1,500	48,9	48,0
88,2	1,472	47,1	46,2	92,2	1,500	49,0	48,0
88,3	1,473	47,1	46,2	92,3	1,501	49,0	48,1
88,4	1,473	47,2	46,3	92,4	1,502	49,05	48,1
88,5	1,474	47,2	46,3	92,5	1,503	49,1	48,2
88,6	1,475	47,3	46,4	92,6	1,503	49,15	48,2
88,7	1,476	47,3	46,4	92,7	1,504	49,2	48,3
88,8	1,476	47,4	46,5	92,8	1,505	49,2	48,3
88,9	1,477	47,4	46,5	92,9	1,506	49,3	48,3
89,0	1,478	47,45	46,5	93,0	1,506	49,3	48,4
89,1	1,478	47,5	46,6	93,1	1,507	49,4	48,4
89,2	1,479	47,55	46,6	93,2	1,508	49,4	48,5
89,3	1,480	47,6	46,7	93,3	1,508	49,5	48,5
89,4	1,481	47,6	46,7	93,4	1,509	49,5	48,6
89,5	1,481	47,7	46,8	93,5	1,510	49,6	48,6
89,6	1,482	47,7	46,8	93,6	1,511	49,6	48,7
89,7	1,483	47,8	46,9	93,7	1,511	49,7	48,7
89,8	1,483	47,8	46,9	93,8	1,512	49,7	48,8
89,9	1,484	47,9	47,0	93,9	1,513	49,8	48,8
90,0	1,485	47,9	47,0	94,0	1,513	49,8	48,8
90,1	1,485	48,0	47,1	94,1	1,514	49,85	48,9
90,2	1,486	48,0	47,1	94,2	1,515	49,9	48,9
90,3	1,487	48,1	47,2	94,3	1,516	49,9	49,0
90,4	1,488	48,1	47,2	94,4	1,516	50,0	49,0
90,5	1,488	48,2	47,2	94,5	1,517	50,0	49,1
90,6	1,489	48,2	17,3	94,6	1,518	50,1	49,1
90,7	1,490	48,3	47,3	94,7	1,519	50,1	49,2
90,8	1,490	48,3	47,4	94,8	1,519	50,2	49,2
90,9	1,491	48,35	47,4	94,9	1,520	50,2	49,3
91,0	1,492	48,4	47,5	95,0	1,520	50,3	49,3
91,1	1,493	48,45	47,5	95,1		50,3	
91,2	1,493	48,5	47,6	95,2		50,4	
91,3	1,494	48,5	47,6	95,3		50,4	
91,4	1,494	48,6	47,7	95,4		50,45	
91,5	1,495	48,6	47,7	95,5		50,5	
91,6	1,496	48,7	47,8	95,6		50,55	
91,7	1,497	48,7	47,8	95,7		50,6	
91,8	1,498	48,8	47,8	95,8		50,6	
91,9	1,498	48,8	47,9	95,9		50,7	
92,0	1,499	48,9	47,9	96,0		50,7	

Vergleich der (älteren, bisher gebräuchlichen) Grade Beaumé mit Saccharimeterprocenten.

Grade Beaumé	Saccharimeter-procente	Grade Beaumé	Saccharimeter-procente	Grade Beaumé	Saccharimeter-procente
0	0,00	17,5	31,79	35	65,20
0,5	0,90	18	32,72	35,5	66,19
1	1,80	18,5	33,65	36	67,19
1,5	2,69	19	34,58	36,5	68,19
2	3,59	19,5	35,50	37	69,19
2,5	4,49	20	36,44	37,5	70,20
3	5,39	20,5	37,37	38	71,20
3,5	6,29	21	38,30	38,5	72,22
4	7,19	21,5	39,24	39	73,23
4,5	8,09	22	40,17	39,5	74,25
5	9,00	22,5	41,11	40	75,27
5,5	9,90	23	42,05	40,5	76,29
6	10,80	23,5	42,99	41	77,32
6,5	11,70	24	43,94	41,5	78,35
7	12,61	24,5	44,88	42	79,39
7,5	13,51	25	45,83	42,5	80,43
8	14,42	25,5	46,78	43	81,47
8,5	15,32	26	47,73	43,5	82,51
9	16,23	26,5	48,68	44	83,56
9,5	17,14	27	49,63	44,5	84,62
10	18,05	27,5	50,59	45	85,68
10,5	18,96	28	51,55	45,5	86,74
11	19,87	28,5	52,51	46	87,81
11,5	20,78	29	53,47	46,5	88,88
12	21,69	29,5	54,44	47	89,96
12,5	22,60	30	55,47	47,5	91,03
13	23,52	30,5	56,37	48	92,12
13,5	24,43	31	57,34	48,5	93,21
14	25,35	31,5	58,32	49	94,30
14,5	26,27	32	59,29	49,5	95,40
15	27,19	32,5	60,27	50	96,51
15,5	28,10	33	61,25	50,5	97,62
16	29,03	33,5	62,23	51	98,73
16,5	29,95	34	63,22	51,5	99,85
17	30,87	34,5	64,21		

Vergleich der Saccharimeterprocente mit (älteren, bisher gebräuchlichen) Graden Beaumé.

Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeterprocente	Grade Beaumé	Saccharimeterprocente	Grade Beaumé
1	0,56	35	19,23	68	36,41
2	1,11	36	19,77	69	36,91
3	1,67	37	20,30	70	37,40
4	2,23	38	20,84	71	37,90
5	2,78	39	21,37	72	38,39
6	3,34	40	21,91	73	38,89
7	3,89	41	22,44	74	39,38
8	4,45	42	22,97	75	39,87
9	5,00	43	23,50	76	40,36
10	5,56	44	24,03	77	40,84
11	6,11	45	24,56	78	41,33
12	6,66	46	25,09	79	41,81
13	7,22	47	25,62	80	42,29
14	7,77	48	26,14	81	42,78
15	8,32	49	26,67	82	43,25
16	8,87	50	27,19	83	43,73
17	9,42	51	27,71	84	44,21
18	9,97	52	28,24	85	44,68
19	10,52	53	28,75	86	45,15
20	11,07	54	29,27	87	45,62
21	11,62	55	29,79	88	46,09
22	12,17	56	30,31	89	46,56
23	12,72	57	30,82	90	47,02
24	13,26	58	31,34	91	47,48
25	13,81	59	31,85	92	47,95
26	14,35	60	32,36	93	48,40
27	14,90	61	32,87	94	48,86
28	15,44	62	33,38	95	49,32
29	15,99	63	33,89	96	49,77
30	16,53	64	34,40	97	50,22
31	17,07	65	34,90	98	50,67
32	17,61	66	35,40	99	51,12
33	18,15	67	35,90	100	51,56
34	18,69				

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass bei allen diesen Bestimmungen die Einhaltung der Beobachtungs- (Normal-) Temperatur nothwendig ist; zu diesem Zwecke ist innerhalb der Spindel ein Thermometer angebracht, welches die Temperatur der betreffenden Flüssigkeit leicht erkennen lässt. Die zu prüfende Flüssigkeit muss entweder durch Abkühlung oder durch Erwärmung auf diese Normaltemperatur von 17,5° C. (= 14° R.) gebracht werden, ehe man die Ablesung vornimmt. Da gerade die Abkühlung oder Erwärmung von Flüssigkeiten auf die Normaltemperatur oft zeitraubend ist, so unterlässt man dies meistens und liest direct an der Scala die Zahlenangabe ab, corrigirt aber dann in diesem Falle das Resultat. Stammer[1]) hat für diesen Zweck eine Tabelle (s. S. 176) bekannt gemacht, welche für die Praxis hinreichend genaue Correcturen gestattet. Nöthig ist ferner, dass das Aräometer in der zu untersuchenden Flüssigkeit vollständig frei schwimmt und keinenfalls die Wände des Glascylinders berührt; so weit es die Flüssigkeitsmenge erlaubt, sind deshalb weite Glascylinder den engen vorzuziehen. Damit die Spindel eine senkrechte, freie Stellung habe, stellt man den Glascylinder auf einen kleinen mit drei Stellschrauben versehenen sogenannten Ajustirtisch.

2) *Die Polarisationsmethode.* Uebersicht. Wie schon eingangs erwähnt wurde, beruht diese Methode auf der Eigenschaft einer wässerigen Rohrzuckerlösung, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen. Es kann hier nicht ausgeführt werden, was unter Polarisation, Polarisationsebene, Ablenkung zu verstehen ist; wir verweisen in Betreff des Wesens der Polarisation auf die physikalischen Lehrbücher, und insbesondere auf die von Landolt über diesen Gegenstand erschienene vortreffliche Monographie[2]). Die Bestimmung des Rohrzuckers in wässeriger Lösung aus dem Drehungsvermögen beruht auf folgenden zwei von Biot festgestellten Sätzen:

I. Die Ablenkung der Polarisationsebene ist proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht; II. die Ablenkung ist proportional der Concentration. Nach neueren Untersuchungen von Tollens und Schmitz nimmt zwar das Drehungsvermögen des Zuckers mit zunehmender Concentration ab, bei abnehmender Concentration aber zu; jedoch sind die hierdurch entstehenden Fehler sehr gering und können für die Praxis vernachlässigt werden. Hat man den Drehungswinkel einer Zuckerlösung von bekannter Concentration, welche in einer Röhre von bestimmter Länge beobachtet wurde, festgestellt, so lässt sich demnach aus der beobachteten Ablenkung, welche eine beliebige Lösung in derselben oder in gleichlanger Röhre hervorbringt, ihr Zuckergehalt durch Rechnung finden.

---

[1]) Stammer, Kalender für Zuckerfabrikanten. Berlin, Parey.

[2]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung derselben. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1879.

Berichtigung der Procente **Balling** oder **Brix** nach der Temperatur auf 17,5° C.

Temperatur Celsius	Procente Balling oder Brix der Lösung													
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80
	von der Aräometeranzeige abzuziehen													
0°	0,17	0,30	0,41	0,52	0,62	0,72	0,82	0,90	0,98	1,05	1,11	1,21	1,25	1,29
5°	0,23	0,30	0,37	0,44	0,52	0,59	0,65	0,72	0,75	0,78	0,81	0,88	0,91	0,94
10°	0,20	0,26	0,29	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	0,48	0,49	0,50	0,54	0,58	0,61
11°	0,18	0,23	0,26	0,28	0,31	0,34	0,36	0,39	0,41	0,42	0,43	0,47	0,50	0,53
12°	0,16	0,20	0,22	0,24	0,26	0,29	0,31	0,33	0,34	0,35	0,36	0,40	0,42	0,46
13°	0,14	0,18	0,19	0,21	0,22	0,24	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,33	0,35	0,39
14°	0,12	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,26	0,28	0,32
15°	0,09	0,11	0,12	0,14	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,19	0,21	0,25
16°	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,14	0,16	0,18
17°	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06
	zur Aräometeranzeige hinzuzufügen													
18°	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
19°	0,06	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,06
20°	0,11	0,14	0,15	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,18	0,15	0,11
21°	0,16	0,20	0,22	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25	0,22	0,18
22°	0,21	0,26	0,29	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,33	0,33	0,34	0,32	0,29	0,25
23°	0,27	0,32	0,35	0,37	0,38	0,39	0,39	0,39	0,40	0,41	0,42	0,39	0,36	0,33
24°	0,32	0,38	0,41	0,43	0,44	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48	0,49	0,46	0,43	0,40
25°	0,37	0,44	0,47	0,49	0,51	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,57	0,54	0,51	0,48
26°	0,43	0,50	0,54	0,56	0,58	0,60	0,61	0,62	0,62	0,63	0,65	0,62	0,58	0,55
27°	0,49	0,57	0,61	0,63	0,65	0,68	0,68	0,69	0,70	0,72	0,74	0,70	0,65	0,62
28°	0,56	0,64	0,68	0,70	0,72	0,75	0,76	0,78	0,78	0,80	0,82	0,78	0,72	0,70
29°	0,63	0,71	0,75	0,78	0,79	0,84	0,84	0,86	0,86	0,88	0,90	0,86	0,80	0,78
30°	0,70	0,78	0,82	0,87	0,88	0,91	0,92	0,94	0,94	0,96	0,98	0,94	0,88	0,86
35°	1,10	1,17	1,22	1,24	1,30	1,32	1,33	1,35	1,36	1,37	1,39	1,34	1,27	1,25
40°	1,50	1,61	1,67	1,71	1,73	1,79	1,79	1,80	1,82	1,82	1,83	1,78	1,69	1,65
50°	—	2,65	2,71	2,74	2,78	2,80	2,80	2,80	2,80	2,79	2,79	2,70	2,56	2,51
60°	—	3,87	3,88	3,88	3,88	3,88	3,88	3,88	3,90	3,86	3,82	3,70	3,43	3,41
70°	—	5,17	5,18	5,20	5,14	5,13	5,10	5,08	5,06	5,00	4,90	4,72	4,47	4,35
80°	—	—	6,62	6,59	6,55	6,46	6,38	6,30	6,26	6,16	6,06	5,82	5,50	5,33
90°	—	—	8,26	8,16	8,06	7,97	7,83	7,71	7,58	7,45	7,30	6,96	6,58	6,37
100°	—	—	10,01	9,87	9,72	9,56	9,39	9,21	9,03	8,84	8,64	8,22	7,76	7,42

Zur Messung des Drehungswinkels sind verschiedene Instrumente construirt worden, welche sich in zwei Classen theilen lassen. Die eine Classe umfasst die sogenannten Polaristrobometer, welche den Ablenkungswinkel in Kreisgraden zu bestimmen gestatten; sie eignen sich deshalb zur Untersuchung aller activen Substanzen. Die andere Classe der Apparate bezeichnet man mit dem Namen Saccharimeter; dieselben sind speciell zur Bestimmung von Rohrzuckerlösungen eingerichtet und haben an Stelle der Kreiseintheilung eine empirische Scala.

Zu der ersten Classe gehören die Apparate von Mitscherlich, von Wild, die Halbschatteninstrumente von Jellet, Cornu, Laurent; zu der zweiten Classe gehören die Apparate von Dubosq-Soleil, die verbesserten Soleil-Dubosq'schen Apparate von Ventzke-Scheibler, und der Halbschattenapparat mit Keilcompensation von Schmidt und Hänsch. Um die Herstellung und Verbesserung dieser Apparate hat sich namentlich Scheibler grosse Verdienste erworben.

Von den genannten Instrumenten hat das Wild'sche Polaristrobometer in der Praxis gar keine Verbreitung gefunden, obwohl dasselbe sehr genaue Bestimmungen gestattet und daher zu wissenschaftlichen Zwecken fast ausschliesslich Anwendung findet. Der Apparat von Mitscherlich, das älteste der in der Industrie gebräuchlichen Instrumente, hat letzthin den neueren Instrumenten weichen müssen und wird nur noch selten angewandt. Am meisten, in Deutschland fast ausschliesslich, bedient man sich der von Ventzke-Scheibler verbesserten Soleil-Dubosq'schen Apparate und neuerdings der Halbschattenapparate von Schmidt und Hänsch, während in Frankreich die Halbschatteninstrumente von Jellet, Cornu und Laurent in Gebrauch sind. Wir müssen auf die Beschreibung sämmtlicher dieser, wenn auch in der Industrie verbreiteten Apparate verzichten, werden jedoch auf die in Deutschland üblichen Apparate, auf den von Mitscherlich und auf den von Ventzke-Scheibler verbesserten Soleil'schen Apparat, sowie auf die Schmidt'schen und Hänsch'schen Halbschattenapparate näher eingehen, indem wir nochmals in Bezug auf die übrigen Apparate auf die erwähnte Landolt'sche Schrift verweisen.

I. Der Mitscherlich'sche Polarisationsapparat. Dieser einfache Apparat (Fig. 43, a. f. S.) besteht aus zwei Nicol'schen Prismen, welche an den Enden einer Messingschiene angebracht sind; das eine der Prismen (*a*), der sogenannte Polarisator, befindet sich in einer Messinghülse, lässt sich drehen und ist durch eine Schraube verstellbar. Fällt vermittelst einer hinter dem Apparat aufgestellten Lampe ein Lichtstrahl auf dieses Prisma, so wird derselbe bei seinem Durchgange polarisirt. Das vordere Prisma, der Analysator (*b*), ist mit einem Griffe (*c*) und einem Zeiger verbunden, welcher entweder einen einfachen Indexstrich oder einen Nonius besitzt und welcher über einer feststehenden Kreisscheibe mit Gradeintheilung gleitet. Ist ein Nonius angebracht, so kann die Ablesung der Drehung direct auf Zehntelgrade bewirkt werden. Zwischen

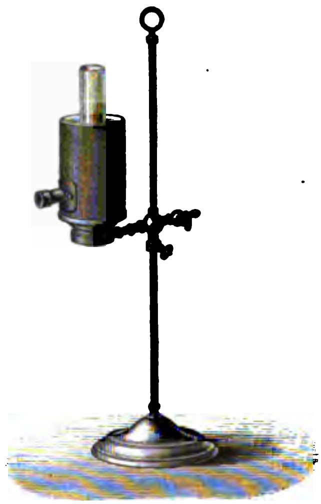
den beiden Prismen wird die Flüssigkeitsröhre mit der zu untersuchenden Lösung eingelegt, deren Länge man zu genau 200 mm nimmt. Um eine grössere Lichtstärke und ein möglichst rundes Gesichtsfeld zu erzeugen, ist in der Hülse, welche den Polarisator enthält, eine kleine Convexlinse angebracht.

Man thut gut, alle Polarisationsbestimmungen in einem dunklen Raume auszuführen, um nicht durch äusseres Tageslicht, welches die Lichtstärke innerhalb der Apparate für das Auge abschwächt, gestört zu werden. Die Flamme der Lampe ist durch irgend eine Vorrichtung nach dem Beobachter hin zu verdecken, um das Auge nicht durch die directen

Fig. 43.



Fig. 44.



Strahlen zu belästigen. Am besten schützt ein die Flamme umschliessender Blechcylinder (innen mit Thonüberzug) mit Seitenrohr nach dem Apparate zu (Fig. 44). Zweckmässig ist es, wie dies jetzt in Frankreich fast allgemein geschieht, bei allen Polarisationsapparaten sich des homogenen gelben Natriumlichtes zu bedienen und den Ablenkungswinkel für den Strahl *D* zu bestimmen.

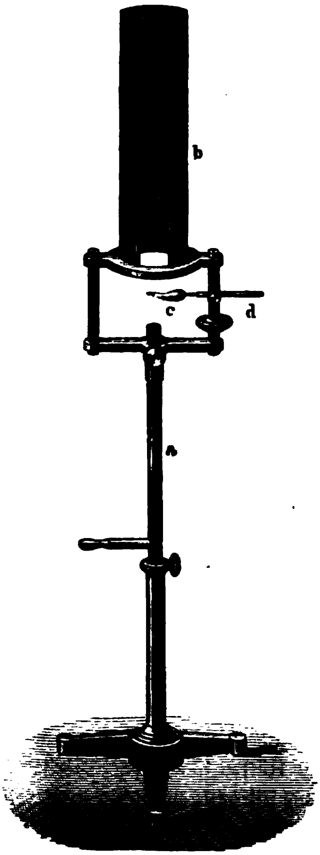
Landolt beschreibt in der erwähnten Monographie (S. 94) eine Lampe, deren Construction von Laurent[1]) herrührt und welche gestattet, eine Natriumflamme von längerer Dauer zu erhalten. Dieselbe besteht (Fig. 45) aus einem vertical verstellbaren Bunsen'schen Brenner *a*, über welchen sich ein mit einem Ausschnitt versehener Blechkamin *b* befindet. An der drehbaren Säule *d* ist eine kleine horizontale Stange befestigt, welche

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 223, 608; Bezugsquelle: Schmidt & Hänsch, Berlin.

am Ende ein Bündel feiner Platindrähte trägt; diese Drähte sind derartig gebogen, dass die Spitze einen kleinen Löffel bildet. In diesen Löffel bringt man gut getrocknetes Kochsalz und rückt denselben an den vorderen Rand der Flamme. Das Salz schmilzt, zieht sich in die Spitze empor und erzeugt bei der Verdampfung eine intensiv gelbe Färbung. — An der Säule kann auch ein drehbares Messingkreuz, welches zum Anstecken von Platindrähten dient, befestigt werden. Am Ende der Drähte sind Kochsalzperlen angeschmolzen, welche in die Flamme gedreht werden. Nach Landolt lässt sich statt des Kochsalzes auch calcinirte Soda anwenden, welche sich langsamer verflüchtigen, aber eine geringere Lichtstärke abgeben soll. In Deutschland bedient man sich in den Laboratorien der Zuckerfabriken meistens des Gas- oder des Petroleumlampenlichtes, in Folge dessen der Ablenkungswinkel für mittlere gelbe Strahlen, mit $\alpha_{[j]}$ bezeichnet, ermittelt wird.

Fig. 45.



Vor dem Gebrauch irgend eines Polarisationsapparates hat man es sich zur Regel zu machen, den Nullpunkt des Instrumentes genau festzustellen, welches durch sorgfältiges Einstellen des hinteren Prismas geschieht. Zu diesem Zwecke legt man die Flüssigkeitsröhre leer oder besser mit Wasser gefüllt ein und dreht den Polarisator, bis die Stelle grösster Dunkelheit erscheint und schraubt ihn darauf fest. Beim Hineinsehen in den Apparat muss dem Beobachter die hintere Oeffnung der Röhre als eine fast dunkle Scheibe (Fig. 46) erscheinen, welche nur rechts und links schmale erleuchtete Ränder (Kreissegmente), in der Mitte aber die stärkste Verdunkelung, einen genau verticalen, intensiv schwarzen, schmalen Streifen zeigt, welcher sich wiederum allmälig nach beiden Seiten hin in lichteres Schwarz verdünnt. (Man kann auch umgekehrt den Nullpunkt bestimmen, indem man das polarisirende Prisma in Ruhe lässt und durch das vordere analysirende Prisma den Punkt der stärksten Verdunkelung feststellt; nur kann es dann kommen, dass der Nullpunkt mit dem Nullpunkt des Index nicht zusammenfällt.)

Fig. 46.



Rathsam ist es, beim Arbeiten mit den Polarisationsinstrumenten nicht zu lange ohne Unterbrechung zu beobachten; es gilt dies namentlich bei Feststellung des Nullpunktes. Man schliesse mehrmals die Augen, um die Sehkraft zu schonen; vor einer forcirten Anstrengung der Augen ist zu warnen, da die Bestimmungen dann sehr häufig ungenau ausfallen. Ist der Nullpunkt fixirt, so kann man den anderen Grenzpunkt der Drehung, das Maximum der Helligkeit, durch Drehung des vorderen Prismas (des Analysators) um 90° nach rechts oder links finden. Die hintere Scheibe erscheint dem Beobachter bei der Drehung immer heller, bis bei 90° das Maximum der Helligkeit eintritt. Bei weiterer Drehung um 90° tritt wieder stärkste Verdunkelung auf, und bei weiterer Drehung um 90° abermalige grösste Helligkeit. Das Instrument hat also zwei Punkte der grössten Dunkelheit, hier die Punkte bei 0° und bei 180°, sowie zwei Punkte der grössten Helligkeit, bei 90° und bei 270°. Der zweite Punkt der grössten Dunkelheit ist gewissermaassen der zweite Nullpunkt und kann zur Controle des eigentlichen Nullpunktes dienen.

Man legt nun die Beobachtungsröhre, gefüllt mit einer farblosen frisch filtrirten Lösung von Rohrzucker, in den Apparat. Bei der Nullstellung desselben wird beim Hineinsehen die hintere Oeffnung nicht dunkel, sondern hell und meistens gelb gefärbt erscheinen. Dreht man jetzt den Zeiger mit dem Polarisator, so tritt Circularpolarisation ein und man erhält folgende Farbentöne: gelb, grün, blau, roth, orange, gelb; die Zuckerflüssigkeit hat die Polarisationsebene der farbigen Strahlen um einen bestimmten Grad nach rechts gedreht.

Als Anhaltspunkt zur Einstellung des Analysators und zur Vergleichung der Drehung verschiedener Zuckerlösungen unter einander, ist es nöthig, ein und dieselbe Farbennüance als fixen Punkt der Drehung anzunehmen. Man nimmt am besten hierzu die Uebergangsfarbe von Blau in Violett (Ablenkungswinkel $\alpha_{[j]}$), weil diese beiden Farben einen sehr scharfen Contrast gewähren. Die rechte Hälfte des Spectrums muss rein blau sein, während die linke Hälfte einen allmäligen Uebergang von Violett in Roth zeigt. Man hat diese Farbenstellung mit dem Namen der empfindlichen oder Uebergangsfarbe (Teint de passage) bezeichnet.

Die Feststellung der Drehungsfähigkeit des Apparates geschah nach Mitscherlich's ursprünglicher Bestimmung so, dass 15 g Raffinade (chemisch reiner Rohrzucker), in so viel Wasser gelöst, dass die ganze Flüssigkeit 50 ccm beträgt bei 200 mm Röhrenlänge, eine Drehung von 40° veranlassen sollten. Da jedoch die Winkelabstände der Polarisationsebene des blauen und rothen Strahles bei 40° schwer in den Uebergangsfarben zu unterscheiden sind, nimmt man nur eine Drehung von 20° als die normale an, was dadurch erreicht wird, dass 15 g Zucker in 100 ccm gelöst werden. Diese Lösung gilt bei Beobachtung im 200 mm-Rohr als die normale, wenn das Spectrum bei 20° Drehung genau halb blau, halb violett erscheint. — Auch gestattet dieses Verhältniss eine glatte Rechnung, denn da 20° Drehung 100 Proc. Zucker in der gelösten Substanz

ankündigen, so entsprechen 5 Proc. Zucker einer Drehung von 1° am Polarimeter, d. h. 5 Proc. Zucker in der Flüssigkeit, in welcher 15 g in 100 ccm gelöst sind. Alle Zahlen werden also auf 15 g in 100 ccm bezogen. Hätten z. B. 15 g irgend eines Rohzuckers, in Wasser zu 100 ccm gelöst, 19,2° Drehung am Polarimeter ergeben, so enthielte das Product $19{,}2 \times 5 = 96{,}0$ Proc. reinen Zucker.

Zur Ausführung des Versuchs löst man 15 g des zu polarisirenden Products mit Wasser zu 100 ccm (in einem 100 ccm-Kölbchen) und polarisirt die Lösung; 1° Drehung giebt 5 Proc. Zucker an; 1 Proc. Zucker $^1/_5{}^0$ Drehung. Der Drehungsbetrag von $^1/_5{}^0$ ist aber so gering, dass ein Fehler von $^1/_{10}{}^0$ beim Einstellen der Farbe schon ein um $^1/_2$ Proc. abweichendes Resultat hervorruft; Einstellungsfehler von $^1/_4{}^0$ resp. Beobachtungsgrenzen gehören aber bei diesem Apparate nicht zu den Seltenheiten, und hierin eben liegt dessen Schwäche. Um den Fehler zu verringern, ist es namentlich bei nicht stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten nützlich, sich eines Multiplums des Normalgewichtes von 15 g zu bedienen. Statt 15 g des zu polarisirenden Productes löst man daher $2 \times 15\,g = 30\,g$, $3 \times 15\,g = 45\,g$, $4 \times 15\,g = 60\,g$, $5 \times 15\,g = 75\,g$ mit Wasser zu 100 ccm. Da nun die Drehung proportional dem Zuckergehalt im Volum wächst, so müssen 100 Proc. reiner Zuckergehalt auch durch 2×20, 3×20, 4×20 und 5×20 Grad am Polarimeter angekündigt werden. Es ist daher für je einen Grad Polarimeterdrehung in Rechnung zu bringen ein reiner Zuckergehalt von

5 Proc.	$\left(\frac{100}{20}\right)$,	wenn	100 ccm	der	Lösung	an	Substanz	15 g	enthalten,
$2^1/_2$ „	$\left(\frac{100}{2.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	30 g	„
$1^2/_3$ „	$\left(\frac{100}{3.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	45 g	„
$1^1/_4$ „	$\left(\frac{100}{4.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	60 g	„
1 „	$\left(\frac{100}{5.20}\right)$,	„	„	„	„	„	„	75 g	„

Umgekehrt bewirkt 1 Proc. Zuckergehalt in der Substanz am Polarimeter eine Drehung von

1°,	wenn	in	100 ccm	75 g,
$^4/_5{}^0$,	„	„	„	60 g,
$^3/_5{}^0$,	„	„	„	45 g,
$^2/_5{}^0$,	„	„	„	30 g,
$^1/_5{}^0$,	„	„	„	15 g

in Lösung sind. Wenn irgend möglich, wird man das Verhältniss von 75 g in 100 ccm bei Versuchen nehmen, weil dann jede Rechnung er-

spart ist, denn die abgelesenen Grade der Drehung geben direct Gewichtsprocente an. (Ueber die Ausführung der Polarisationen siehe später.)

Häufig kommt es vor, dass Mitscherlich'sche Apparate bei richtiger Einstellung des Nullpunktes nicht 20° Drehung zeigen, obgleich die Bedingung, 15 g Zucker in 100 ccm Wasser gelöst, erfüllt ist; man findet meistens abweichende Drehungsbeträge für die Farbenstellung halb blau, halb violett, und fast immer Winkel über 20°. In diesen Fällen ist das Normalquantum zu vermeiden; es ist um so viel weniger Substanz (unter 15 g) zu lösen, als der Polarisationswinkel grösser ist (über 20°). Zeigt z. B. ein Apparat bei 15 g, gelöst zu 100 ccm, 20,8° Drehung, so müsste, um 20° Drehung zu erzeugen, das Normalquantum 14,423 g in 100 ccm betragen (denn $20{,}8 : 20{,}0 = 15 : x$; $x = 14{,}423$); der Zuckergehalt müsste um $\frac{20}{20{,}8}$ geringer sein. Für diesen bei Normallösung 20,8° drehenden Apparat darf man deshalb nicht 15 g (eventuell ein Multiplum) zur Untersuchung anwenden, sondern nur 14,423 g oder auch ein Multiplum von 14,423 g. Die früheren angegebenen Verhältnisse bleiben dieselben, 1 Grad bei fünffachem Normalquantum entspricht 1 Proc. Zucker.

II. Der Polarisationsapparat von Soleil und dessen von Scheibler-Ventzke verbesserte Form. Um die Einrichtung des Apparates von Ventzke-Scheibler darzulegen, ist es nöthig, mit einigen Worten auf den ursprünglichen von Soleil ausgeführten zurückzugehen. Das sehr sinnreiche Instrument wurde zuerst von dem Pariser Optiker Soleil im Jahre 1848 construirt und später von ihm und dem Mechaniker Dubosq verbessert (Polarimeter von Soleil-Dubosq).

Wie schon oben erwähnt ist, wird bei diesen Apparaten nicht die Drehung der Polarisationsebene gemessen, sondern es wird die Dicke einer Quarzplatte ermittelt, deren Drehungsvermögen dem der zu prüfenden Zuckerlösung gleich ist.

Soleil stützt sich hierbei auf die von Biot entdeckte Thatsache, dass die Rotationsdispersion des Quarzes mit der des Rohzuckers übereinstimmt, dass mit der Dicke der Quarzplatte das Rotationsvermögen wächst und dass beim Hindurchgehen eines polarisirten Lichtstrahles durch mehrere active Schichten von entgegengesetztem Drehungsvermögen die Wirkungen sich je nach der Dicke der Schichten ganz oder theilweise aufheben. Man hatte ferner gefunden, dass einige senkrecht zur Axe geschnittene Quarzkrystalle die Polarisationsebene nach rechts, dass andere dieselbe nach links drehen.

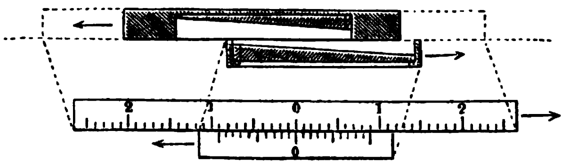
Der Soleil'sche Apparat besteht aus zwei Prismen, dem polarisirenden und dem analysirenden. Das Lampenlicht trifft zunächst das polarisirende Nicol'sche Prisma; der polarisirte Lichtstrahl gelangt dann auf eine 3,75 (oder 7,5) mm dicke Quarzplatte, welche, aus zwei Hälften bestehend, die Polarisationsebenen des Strahles gleich stark nach links wie nach rechts dreht, trifft nun das Beobachtungsrohr und dann die so-

genannte Compensationsvorrichtung. Diese Vorrichtung besteht aus einer festsitzenden Quarzplatte und einem keilförmig zugeschnittenen, an einander verschiebbaren Quarzplattenpaar. Die erste Quarzplatte kann von beliebiger Dicke und Drehung sein, das keilförmige Plattenpaar hat unter sich gleiches, aber der Wirkung der Platte entgegengesetztes Drehungsvermögen. Dieses Plattenpaar ist mit einer Vorrichtung versehen, die es gestattet, eine Verminderung oder Vergrösserung ihrer Gesammtdicke (durch die keilförmige Gestalt) herbeizuführen, und zwar muss in einem Falle die Gesammtdicke der Plattenpaare genau gleich der Dicke der Quarzplatte werden, wo sich dann die beiderseitigen Wirkungen in Bezug auf Drehung der Polarisationsebene aufheben. Es wird deshalb der Betrag dieser Verschiebungen des Plattenpaares gemessen, indem die eine Platte mit einer Scala, die andere mit dem an dieser gleitenden Nonius

Fig. 47.



Fig. 48.



versehen ist. (Dem Verschieben der Platten entspricht ein ebenso starkes Verschieben von Nonius und Scala in entgegengesetzter Richtung.) Nach dem Austritt aus dem compensirenden Plattenpaare gelangt der Lichtstrahl auf das zweite Prisma, den Analysator, und von da auf ein kleines verstellbares Fernrohr, um dem Beobachter das Spectrum deutlich zu machen.

Nimmt man das Instrument in Gebrauch und hat man die mit Wasser gefüllte Beobachtungsröhre eingelegt, so wird das Gesichtsfeld des beleuchteten Apparates gleichfarbig erscheinen, wenn die Dicke des keilförmigen Quarzplattenpaares und der Quarzplatte gleich ist, da die entgegengesetzten Wirkungen der beiden Hälften der Doppelplatte sich aufheben. Dieser Punkt ist der Nullpunkt des Instruments; Nullpunkt des Nonius und Nullpunkt der Scala müssen sich decken. Im Apparat sieht man eine deutlich violette Scheibe, welche durch eine dunkle senkrechte Mittellinie in zwei Hälften von gleicher Grösse und gleicher Färbung getheilt ist; diese Erscheinung wird durch die Quarzplatte hervorgebracht und zwar durch die entgegengesetzt polarisirenden Hälften und deren an einander stossende Kanten. Hauptkriterium für den Nullpunkt ist also die Farbengleichheit beider Hälften des Spectrums.

Erscheinen die Hälften ungleich gefärbt, so hat dies darin seinen Grund, dass die polarisirende Wirkung der Quarzplatte (hinter dem pola-

risirenden Nicol) beeinträchtigt wird durch eine von dem keilförmigen Quarzplattenpaare oder der daneben liegenden Quarzplatte ausgehende Polarisation; man muss dann den Nullpunkt corrigiren, was durch einen Stift an dem keilförmigen Plattenpaare geschieht. Legt man nun die Beobachtungsröhre mit Zuckerlösung ein, so erscheint das Spectrum als eine aus zwei ungleichfarbigen Hälften bestehende Scheibe. Die ursprüngliche Farbengleichheit des Nullpunktes wird dadurch wieder hergestellt, dass durch Drehen am Instrument die beiden Hälften des keilförmigen Quarzplattenpaares so an einander verschoben werden, dass der Zuckerpolarisation eine dieselbe aufhebende Quarzpolarisation entgegengestellt wird. Eine 1 mm dicke Quarzplatte bewirkt nun dieselbe Ablenkung der Polarisationsebene wie eine 200 mm lange Schicht einer Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,35 g reinen Zucker enthält. Es wird deshalb die durch diese Lösung hervorgebrachte Drehung durch Verminderung der Dicke der keilförmigen Quarzplattenpaare um 1 mm ausgeglichen. Diesen Punkt, die Verschiebung der Platten um 1 mm, bezeichnet man mit 100 — der Nullpunkt des Nonius muss auf 100 der Scala stehen —, auch der Hundertpunkt genannt, und das Spectrum muss gleichfarbig erscheinen, sobald eine Lösung von 16,35 g Zucker in 100 ccm beobachtet wird.

100^0 der Scala (1 mm Quarzdicke) zeigt 16,35 g Zucker in 100 ccm an, folglich entspricht 1^0 Drehung ($^1/_{100}$ mm Quarzdicke) $\frac{16,35}{100} = 0,1635$ g Zucker in 100 ccm. Nach diesem Verhältnisse berechnet sich der Zuckergehalt von Lösungen (Rohzucker u. s. w.); das Normalgewicht für den Soleil'schen Apparat beträgt also 16,35 g oder bei verdünnten zuckerhaltigen Lösungen ein Multiplum dieses Betrages, gelöst zu 100 ccm.

Ebenso wie es beim Mitscherlich'schen Apparat nothwendig war, den Punkt der 20^0 Drehung genau zu controliren, so ist auch beim Apparat von Soleil nöthig, dass genau der Hundertpunkt controlirt wird, da viele Apparate selbst mit richtig fixirtem Nullpunkt bei eingelegter Normallösung nicht 100, sondern 101, 101,3 u. s. w. zeigen. Wie beim Mitscherlich'schen Apparate wäre das Normalgewicht zu ändern, es wären beispielsweise bei $100,8^0$ Scalenanzeige nur 16,22 g, oder bei $99,2^0$ Scalenanzeige 16,482 g in 100 ccm zu lösen ($100,8 : 100 = 16,35 : x$ etc.), eventuell ein Multiplum dieses Gewichtes; je einem Grad Scalenanzeige wären dann auch 0,1622 g event. 0,16482 g Zucker im Volum anzurechnen.

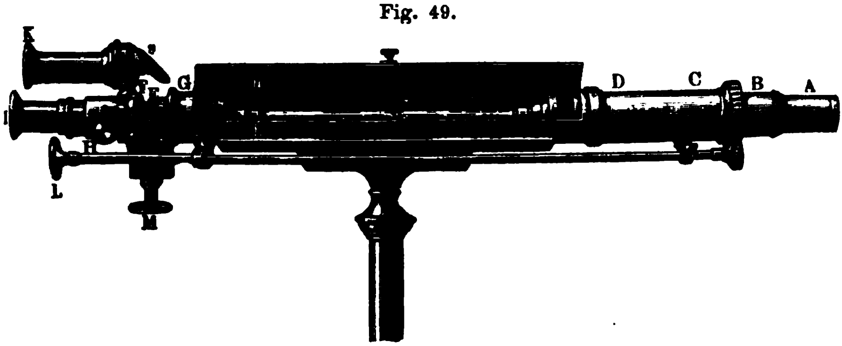
Eine Einrichtung erübrigt noch besprochen zu werden, welche sowohl bei den Soleil'schen Apparaten, wie bei den Ventzke-Scheibler'schen angebracht ist; es betrifft dies den sogenannten Regulator, welcher zur Wiederherstellung der empfindlichen Farbe (blauviolett) dient. Die empfindliche Farbe tritt nur dann ein, wenn in den Apparat weisses Tageslicht einfällt; Lampenlicht, ebenso wie gefärbte Lösungen lassen statt der blauvioletten Farbe einen röthlichen Ton erscheinen. Der Regulator besteht aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma und

einer Quarzplatte. Der durch das Nicol'sche Prisma polarisirte Strahl erleidet durch die Quarzplatte Circularpolarisation; durch die Farbenzerlegung wird dem Beobachter ein Spectrum aller Farben zur Verfügung gestellt. Mittelst Drehung einer am Apparate angebrachten Vorrichtung kann dann eine passende Complementärfarbe oder die empfindliche Farbe eingestellt werden. Die Polarisation ist demnach bei allen Farbentönen vorzunehmen, auf welchen Gegenstand wir noch zurückkommen werden.

Die beiden erwähnten Theile des Regulators sind bei den in Deutschland verfertigten Soleil'schen Instrumenten hinten, aber vor dem Polarisations-Nicol angebracht, während sie sich bei den französischen Instrumenten vorn am Ocularende befinden.

Nachdem das Soleil-Instrument etwas ausführlicher besprochen, können wir uns bei dem Ventzke-Scheibler'schen kürzer fassen, da

Fig. 49.



letzteres nur eine verbesserte Soleil'sche Construction ist. Der Apparat, wie er in den meisten Laboratorien der Zuckerfabriken gebräuchlich und von den Mechanikern Schmidt und Hänsch in Berlin in vorzüglicher Ausführung geliefert wird, ist in Fig. 49 in äusserer Ansicht dargestellt, welche durch die zugefügte schematische Anordnung der optischen Einzeltheile erläutert wird, Fig. 50 (a. f. S.).

A ist der sogenannte Regulator oder Wiederhersteller der empfindlichen Farbe, welcher, wie schon oben erwähnt, aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma (*a*) und einer senkrecht zur Axe geschliffenen rechts oder links drehenden Quarzplatte (*b*) besteht. (In Fig. 49 *A* und *B*.)

B ist der Polarisator, ein achromatisirtes Kalkspathprisma. (In Fig. 49 *C*.)

C ist die Quarzdoppelplatte, welche aus zwei mit gerader Fuge an einander stossenden Quarzplatten besteht; eine Platte dreht rechts, eine links. Die Dicke muss 3,75 oder 7,5 mm sein. Die Platten sind in einer Messinghülse so gefasst, dass die Fuge senkrecht steht. (In Fig. 49 *D*.)

D ist die Flüssigkeitsröhre. (In Fig. 49 *R*.)

E zeigt den Compensator, der sich aus der rechts drehenden Quarzplatte und dem keilförmig geschliffenen links drehenden Quarzplatten-

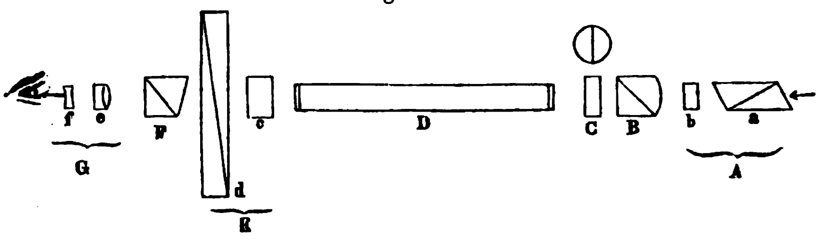
paar, welches sich gegen einander verschieben lässt, zusammensetzt; die Stärke der Verschiebung wird an einer Scala gemessen.

F stellt den Analysator vor; ein achromatisches Kalkspathprisma, dessen Hauptschnitt parallel zum Polarisator *B* stehen muss, sobald die Quarzdoppelplatte 3,75 mm dick ist; ist letztere 7,5 mm dick, so muss das Prisma gekreuzt stehen.

G ist ein kleines Galiläi'sches Fernrohr, bestehend aus Objectiv (*e*) und Ocular (*f*). Das Fernrohr muss so gestellt werden, dass die Fuge des Doppelquarzes *C* deutlich sichtbar wird.

Der Apparat befindet sich auf einem Messingstativ und ist horizontal drehbar; die Beobachtungsröhre wird in die zur Hälfte deckelförmig auf-

Fig. 50.



zuschlagende geschwärzte Rinne gelegt, um bei den Beobachtungen das äussere Licht auszuschliessen. Das Ende der Rinne geht in eine Messingröhre über, welche den Polarisator und die Doppelquarzplatte umschliesst. In die Röhre ist vorn die Hülse, welche den Regulator enthält, eingeschlossen. Die Drehung der Hülse wird durch Zahnradtrieb bewerkstelligt, welch letzterer mit dem Knopf *L* in Verbindung steht.

Im vorderen Theile des Apparates befinden sich der Compensator, die feste Quarzplatte und die beiden Quarzkeile. Jeder derselben ist mit einem spitzen Keil von Glas so verbunden, dass eine planparallele Platte entsteht, welche in ein Messingrähmchen gefasst wird. Der eine Rahmen ist fest angebracht, der andere ist beweglich und zwar horizontal verschiebbar. Derjenige Theil, welcher feststeht, trägt oben den Nonius, der bewegliche Keil trägt die Scala. Unten am beweglichen Messingrahmen befindet sich eine Zahnstange, in welche ein mittelst des Knopfes *M* drehbarer Trieb eingreift. Zum Ablesen der Grade an der Scala ist noch parallel mit der Längsaxe des Instrumentes, in der Röhre *K*, eine Lupe angebracht, in welche ein schief stehender Spiegel das Bild der Theilstriche wirft. Die in der Zeichnung angegebene Schraube *H* dient dazu, den Analysator zu drehen, um denselben schliesslich in die richtige Stellung zum festen Polarisator zu bringen (Farbenübereinstimmung des Bildes ohne Compensator). Eine andere kleine Schraube befindet sich ferner am Quarzkeilrahmen, welcher die Scala trägt; durch dieselbe kann letztere etwas bewegt werden, um eventuell den Nullpunkt richtig zu fixiren.

Die Beobachtungsröhren haben in den meisten Fällen eine Länge von 200 mm, doch giebt es auch Röhren von 100 mm Länge, welche bei der Untersuchung gefärbter Lösungen, und Röhren von 400 und 500 mm Länge, welche bei schwach zuckerhaltigen Lösungen angewandt werden.

Zur Erhellung des Instrumentes bedient man sich der Flamme einer Gas- oder Petroleumlampe, welche mit einem Schornstein umgeben ist (Fig. 44, S. 178); es ist darauf zu achten, die Flamme wenigstens 5 cm vom Apparat entfernt zu halten, um das hintere Nicol'sche Prisma vor der Einwirkung der Hitze zu schützen.

Vor dem Gebrauch des Saccharimeters ist stets sein Nullpunkt genau festzustellen. Handelt es sich um genaue Polarisationen, so möchten wir rathen, vor jeder derselben den Nullpunkt zu fixiren. Es ist ferner nöthig, sich von der Richtigkeit der Scala, speciell von der Lage des 100-Punktes zu überzeugen. Die Richtigstellung des Nullpunktes wird, wie bei den übrigen Apparaten, in der Weise controlirt, dass man die 200 mm-Röhre mit Wasser gefüllt einlegt, das Fernrohr einstellt, den beweglichen Quarzkeil (durch den Knopf *M*) verschiebt, bis Gleichfarbigkeit der Bildflächen eingetreten ist, und nun durch Drehen des Regulators (*L*, Fig. 49) auf die empfindliche Farbe einzustellen sucht. Als solche wählt man die, welche der Individualität des Beobachters am besten entspricht, da die Dispositionsfähigkeit der Augen eine sehr verschiedene ist. Manche Beobachter wählen die violette, manche die gelbe Farbe. Durch geringe Hin- und Herbewegung des Regulators werden die beiden Bildhälften je nach stärkerer oder schwächerer Drehung verschieden gefärbt sein. Man schiebt nun den Quarzkeil auf möglichste Gleichheit der Bildfläche und liest die Stellung desselben an der Scala ab. Indem man aus mehreren Ablesungen das Mittel nimmt, gewinnt man die Lage des Nullpunktes. Fällt derselbe nicht mit dem Nullstriche der Scala zusammen, so kann letztere, wie oben erwähnt, durch eine Schraube verstellt werden. Wir möchten jedoch rathen, am Instrument nicht oft zu schrauben, sondern lieber für den Nullpunkt eine Correctur bei den Polarisationen eintreten zu lassen, denn der Nullpunkt ist für verschiedene Augen oft erheblich abweichend, und selbst ein und derselbe Beobachter wird an einem Tage bei öfterer Einstellung des Nullpunktes Verschiedenheiten in seiner Lage finden. Die auszuführende Correctur ist sehr einfach, denn hätte z. B. der Apparat bei Farbengleichheit nicht 0^0, sondern $0{,}3^0$ gezeigt, so wäre bei den auszuführenden Untersuchungen der Drehungsbetrag von 0,3 hinzuzuzählen, sobald die beobachtete Abweichung des Nullpunktes nach links, es wäre $0{,}3^0$ abzuziehen, sobald die Abweichung nach rechts erfolgte.

Wird nun die Zuckerlösung eingelegt, so tritt Farbenverschiedenheit der zwei Bildhälften auf. Dieselbe wird zum Verschwinden dadurch gebracht, dass man den Quarzkeil in der Richtung verschiebt, dass sich der Hundertpunkt der Scala gegen den Nullpunkt des festen Nonius hin bewegt. Durch den Regulator wird möglichst derselbe Ton hergestellt,

welchen man bei Beobachtung des Nullpunktes inne gehalten hatte. Farbengleichheit muss aber selbstverständlich bei jedem Normalspectrum, welches durch den Regulator zu erlangen ist, eintreten. Durch mehrmaliges Einstellen auf Farbengleichheit wird die Ablenkung ermittelt. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass diese Apparate für Farbenblinde nicht geschaffen sind; neuerdings hat jedoch Scheibler auch Apparate construirt, welche das Polarisiren auch solchen Beobachtern gestattet, die ein scharfes Unterscheidungsvermögen zwischen wenig abweichenden Farbentönen nicht besitzen. Bei diesen Apparaten sind die Farben ganz vermieden; die Scheibenhälften sind farblos, die eine hell, die andere dunkel. Der Nullpunkt ist dadurch gekennzeichnet, dass beide Scheiben in dieser Stellung hell sind.

Was die Scala des Instrumentes anlangt, so legte Ventzke eine Normallösung (Lösung von reinem Zucker in Wasser) zu Grunde, welche bei 17,5° C. (14° R.) ein specifisches Gewicht von 1,100 hatte. Den Punkt der beobachteten Ablenkung dieser Lösung in einer Röhre von 200 mm Länge hat Ventzke auf der Scala mit 100 bezeichnet. Eine Lösung von der Dichte 1,100 enthält in 100 ccm genau 26,048 g reinen Zucker; dieselbe ist daher bequemer durch Abwägen darzustellen. Der Abstand vom Hundertpunkt bis zum Nullpunkt ist in 100 gleiche Theile getheilt und diese Theilung ist auf der anderen Seite des Nullpunktes noch fortgeführt; die letzteren Grade entsprechen den Linksdrehungen (mit — bezeichnet), die ersteren den Rechtsdrehungen (mit + bezeichnet).

Wie der Nullpunkt, so ist auch der Hundertpunkt häufig zu controliren, was dadurch geschieht, dass man 26,048 g Raffinade[1]) in 100 ccm Wasser löst und polarisirt; die Ablenkung muss genau 100° sein; im anderen Falle müssen die Normalquanta an reinem Zucker eine Correctur erfahren, wie oben beim Apparat von Mitscherlich und auch von Soleil ausführlich erörtert ist. Da auch einzelne Stellen der Scala dadurch falsch sein können, dass die Quarzkeile keine vollkommen planen Flächen haben, so muss die Scala durch Anwendung von Zuckerlösungen verschiedener Concentration geprüft werden. (Hierbei ist das verschiedene Drehungsvermögen des Zuckers je nach Concentration zu berücksichtigen, siehe Tabelle Schmitz). Um das umständliche Bereiten richtiger Normallösungen zu ersparen, controlirt man den Apparat nach Scheibler's Vorschlag durch in bestimmter Weise passend gefasste Quarzplatten; diese gewähren bei unveränderlichem Drehungsvermögen eine schnell ausführbare und stets sichere Controle. Um über die zwischen Null- und Hundertpunkt liegenden Theile der Scala eine weitere Controle

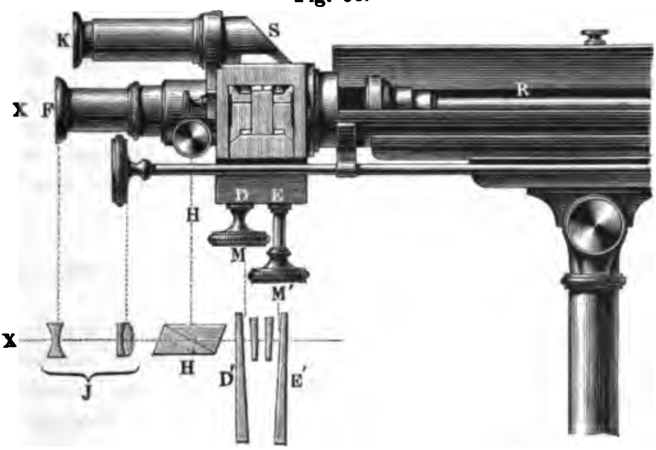
---

[1]) Nach Landolt, Optisches Drehungsvermögen, Braunschweig 1882, S. 163, löst man 2 Thle. Zucker in 1 Thl. Wasser unter Erwärmen auf, filtrirt die heisse Flüssigkeit, setzt 4 Thle. absoluten Alkohol hinzu und lässt unter häufigem Umrühren erkalten. Der hierbei als Krystallmehl sich abscheidende Zucker wird auf ein Filter gebracht, erst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei 60° C. getrocknet.

ausüben zu können, haben die Mechaniker Schmidt und Hänsch (Berlin) eine Einrichtung, eine zweite Keilcompensation, angebracht[1]). Dieselbe, aus zwei Quarzkeilen von genau gleichen Verhältnissen, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen wie die ersteren bestehend, tritt an die Stelle der Quarzplatte (*c*) (s. Fig. 50) des Rotationscompensators. Der eine Keil ist fest und unbeweglich, während der andere beweglich, vor jenem verschiebbar ist. Jeder derselben trägt Nonius und Scala. Die Scala des vorderen Keilpaares — Arbeitskeil — besitzt schwarze, die des zweiten Keilpaares — Controlkeil — rothe Theilung. Farbengleichheit tritt ein, sobald die Gesammtdicke des einen Keilpaares genau gleich der des anderen ist.

Aus der Figur ist die Anordnung der doppelten Keilcompensation zu ersehen. *J* sind die Fernrohrtheile, *H* das analysirende Nicol, *D'* das

Fig. 51.



erste Keilpaar, *E'* das an Stelle der Quarzplatte eingeführte zweite Keilpaar. *M M'* bezeichnen die Stellschrauben für je eine Scala.

Die Richtigkeit des Instrumentes prüft man dadurch, dass man den Arbeitskeil auf 10, 20, 30, 40° der schwarzen Scala stellt und nun beobachtet, ob beim Verschieben des Controlkeils Farbengleichheit an derselben Stelle der rothen Scala eintritt. Würden z. B. beide Scalen auf 0° stehen und man hätte beim Einlegen einer Zuckerlösung den Arbeitskeil (schwarze Scala) auf + 80 drehen müssen, um Farbengleichheit herzustellen, so müsste man, wenn die Zuckerlösung entfernt würde, den Controlkeil (rothe Scala) ebenfalls auf + 80 drehen; erst dann wäre die Ablesung richtig[2]). Nach Landolt sind die Schmidt-Hänschen

[1]) Patentschrift 11266; Zeitschr. d. V. f. Rübenzuckerindustr. d. D. R. **19**, 211.

[2]) Vergl. auch Landolt, Zeitschr. d. V. f. Rübenzuckerindustr. d. D. R. **31**, 565.

Polarisationsapparate mit doppelter Keilcompensation die besten und zuverlässigsten Apparate, die es überhaupt giebt.

Bei der Ventzke'schen Scala entspricht also jeder Theilstrich einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm Lösung. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers hat man demnach nöthig, die Lösung im 200 mm-Rohr zu polarisiren und die gefundene Ablenkung mit 0,26048 zu multipliciren, um den Gehalt an Zucker in 100 ccm zu erfahren. (Die Lösung darf nicht über 26,048 g Zucker aufgelöst enthalten, falls nicht die Scala über den Hundertpunkt fortgeführt ist.)

Den Procentgehalt einer Lösung an Zucker findet man, indem man 26,048 g der Lösung abwägt, in einem Kölbchen mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und ihre Ablenkung im 200 mm-Rohr bestimmt. Die an der Scala abgelesene Zahl giebt unmittelbar den Procentgehalt der ursprünglichen Lösung an. — Von festen zuckerhaltigen Substanzen (Rohzucker etc.) hat man ebenfalls 26,048 g abzuwägen, in 100 ccm Wasser zu lösen und zu polarisiren. (Werden 13,024 g in 100 ccm gelöst, so ist das gefundene Resultat zu verdoppeln.) Die beobachtete Ablenkung drückt die Gewichtsprocente reinen Zuckers in der Substanz aus. Als allgemeine Formel für den Procentgehalt an Zucker irgend einer Gewichtsmenge G flüssiger oder fester zuckerhaltiger Substanz, welche in 100 ccm Lösung übergeführt und deren Ablenkung im 200 mm-Rohr zu P Graden beobachtet wäre, ergiebt sich:

$$x = \frac{26{,}048 \,.\, P}{G}; \; (100 : P = 26{,}048 : y; \; G : y = 100 : x).$$

Bei Zuckerlösungen kann der Procentgehalt auch aus der durch directes Polarisiren bestimmten Concentration berechnet werden, wenn das specifische Gewicht ermittelt wird. Beobachtet resp. polarisirt man im 100 mm-Rohr, so ist die gefundene Scalenanzeige zu verdoppeln, wird im 400 mm-Rohr beobachtet, so ist die Scalenanzeige zu halbiren.

Hinsichtlich der Saccharimeterablesungen ist noch eine Correction anzubringen, welche sich auf die nicht ganz genaue Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration, wie Biot gefunden, bezieht.

Aus übereinstimmenden Versuchen von Tollens und Schmitz ergiebt sich, dass das specifische Drehungsvermögen des Zuckers in verschieden concentrirten Lösungen nicht constant ist, sondern dass dasselbe um so mehr zunimmt, je geringer die Concentration ist. Die Correction ist von Schmitz mit Hülfe der Interpolationsformel $(\alpha)_D = 66{,}541 - 0{,}0084153 \,.\, C$ berechnet worden (C = Concentration der Lösung). Schmitz hat, da die Differenzen zwischen corrigirten und nicht corrigirten Werthen bei der mittleren Concentration von Belang sind, die Correctionen für alle einzelnen Saccharimetergrade berechnet und die Seite 191 mitgetheilte Tabelle entworfen.

Aus derselben ergiebt sich, dass bei schwachen Ablenkungen bis 16°, ebenso bei starken von 85 bis 100° die Correction ganz ausser Betracht

Schmitz'[1]) Tafeln zum Soleil-Scheibler'schen Instrument für Polarisationen nach der Gewichtsmethode unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers.

26,048 g zuckerhaltende Substanz zu 100 ccm gelöst.

Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.	Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.	Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.
1	1,00	35	34,92	69	68,93
2	1,99	36	35,92	70	69,93
3	2,99	37	36,92	71	70,93
4	3,99	38	37,92	72	71,93
5	4,98	39	38,92	73	72,93
6	5,98	40	39,92	74	73,94
7	6,98	41	40,92	75	74,94
8	7,98	42	41,92	76	75,94
9	8,97	43	42,92	77	76,94
10	9,97	44	43,92	78	77,94
11	10,97	45	44,92	79	78,94
12	11,97	46	45,92	80	79,95
13	12,96	47	46,92	81	80,95
14	13,96	48	47,92	82	81,95
15	14,96	49	48,92	83	82,95
16	15,96	50	49,92	84	83,95
17	16,95	51	50,92	85	84,86
18	17,95	52	51,92	86	85,96
19	18,95	53	52,92	87	86,96
20	19,95	54	53,92	88	87,96
21	20,95	55	54,92	89	88,97
22	21,94	56	55,92	90	89,97
23	22,94	57	56,92	91	90,97
24	23,94	58	57,92	92	91,98
25	24,94	59	58,92	93	92,98
26	25,94	60	59,92	94	93,98
27	26,94	61	60,92	95	94,98
28	27,93	62	61,92	96	95,98
29	28,93	63	62,92	97	96,99
30	29,93	64	63,92	98	97,99
31	30,93	65	64,92	99	98,99
32	31,93	66	65,93	100	100,00
33	32,93	67	66,93		
34	33,93	68	67,93		

Die abgelesenen Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden, Procenten Zucker addirt.

[1]) Stammer, Kalender für Zuckerfabrikanten.

fällt; dass aber bei Ablenkungen von 17 bis 84° Correctionen von 0,05 bis 0,08 vorzunehmen sind; es ist deshalb das wirkliche Resultat, sobald die Ablenkungen in diesen Grenzen sich bewegten, um 0,1 Proc. zu kürzen.

Etwas grössere Differenzen entstehen, wenn nur 13,024 g Substanz angewandt und zu 100 ccm gelöst werden. Die Schmitz'sche Tabelle lässt die anzubringenden Correcturen auch für diese Menge ersehen.

13,024 g zuckerhaltende Substanz zu 100 ccm gelöst.

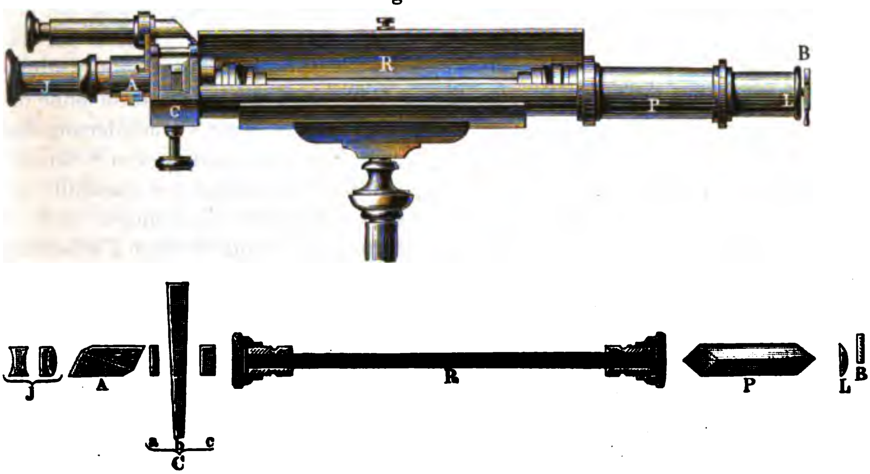
Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.	Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.	Abgelesene Grade	Zucker in der polarisirten Substanz Proc.
1	2,00	18	35,90	35	69,85
2	3,99	19	37,90	36	71,85
3	5,98	20	39,90	37	73,85
4	7,98	21	41,89	38	75,84
5	9,97	22	43,89	39	77,84
6	11,96	23	45,88	40	79,84
7	13,95	24	47,88	41	81,84
8	15,96	25	49,88	42	83,84
9	17,94	26	51,87	43	85,84
10	19,94	27	53,87	44	87,84
11	21,93	28	55,87	45	89,84
12	23,93	29	57,86	46	91,84
13	25,92	30	59,86	47	93,84
14	27,92	31	61,86	48	95,84
15	29,91	32	63,85	49	97,84
16	31,91	33	65,86	50	99,84
17	33,91	34	67,85		

Die abgelesenen und verdoppelten Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden, Procenten Zucker addirt.

3. Der Halbschattenapparat mit Keilcompensation und Ventzke'scher Scala von Schmidt und Hänsch. Bei den Halbschattenapparaten ist die Farbenerscheinung völlig ausgeschlossen, man stellt nicht auf Farbengleichheit, sondern auf gleichmässige Beschattung ein. Der Apparat, für gewöhnliches Lampenlicht construirt, ist in der äusseren Anordnung der Theile dem Soleil-Scheibler-Ventzke'schen Apparate ähnlich; ihm fehlt die Regulatorvorrichtung, das polarisirende

Nicol und die Quarzdoppelplatte des Farbeninstruments; statt dessen sind eine gewöhnliche convexe Linse (*L*) und das Halbschattenprisma (*P*) angebracht. Letzteres ist ein Zwillingsnicol, dient als Analysator und bringt die gleichmässige Beschattung des Gesichtsfeldes hervor. *R* ist das Beobachtungsrohr, *C* der Rotationscompensator (*a* und *b* die beiden gleich-

Fig. 52.



drehenden Quarztheile, *a* trägt den Nonius feststehend, *b* die Scala), *A* das analysirende Nicol und *J* das Fernrohr.

Bei der Nullpunktstellung zeigt der Apparat gleichmässige Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes. Wird eine drehende Substanz eingelegt, so erscheint die eine Hälfte dunkel (beschattet), während die andere Hälfte hell erscheint. Zur Herstellung der ursprünglichen gleichen Beschattung bedarf es einer entsprechend grossen Verschiebung des Quarzkeiles (*b*), die grössere Verschiebung ist an der Scala zu ersehen. Art der Ablesung, Grösse des Normalgewichts, Berechnung ebenso wie die Controlirung des Null- und des Hundertpunktes, sind wie für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler.

Fig. 53.



Beim praktischen Gebrauche der Apparate hat sich insofern eine Ungenauigkeit herausgestellt, als beim Polarisiren farbloser oder schwach gefärbter concentrirter Zuckerlösungen die eine Hälfte des Gesichtsfeldes schwach gelblich, die andere schwach bläulich erscheint. Die Herren

Schmidt u. Hänsch haben diesem Uebelstande durch eine halbkreisförmige Platte von schwach bläulichem Glase, welche — je nach Bedarf — vor- und zurückgeschlagen werden kann, und nur die gelblich gefärbte Scheibenhälfte bedeckt, abgeholfen (Fig. 53, a. v. S.). Doch ist bei Anwendung der Platte nach vielen Ermittelungen die Ablesung um 0,3 zu hoch, weshalb dieser Betrag von der directen Ablesung in Abzug zu bringen ist. Bequemer als diese Plattenvorrichtung ist die Einrichtung, welche bei den neuesten Apparaten getroffen ist, durch Beigabe eines zweiten für das Fernrohr *J* bestimmten Oculars, welches mit einer Platte von Kaliumpyrochromat versehen ist. In diesem Falle wird die Polarisation ohne die blaue Platte vorgenommen, die Ablesung ergiebt ohne Verminderung das richtige Resultat. Die patentirte doppelte Keilcompensation von Schmidt und Hänsch (s. S. 189) ist bei den Halbschattenapparaten ebenfalls angebracht worden. Der Apparat gestattet Zuckerbestimmungen auch in gefärbten Lösungen, erlaubt auch Arbeitern mit mangelhaftem Farbensinn genaue Einstellungen und erfreut sich in der Praxis grosser Verbreitung.

Auf Stammer's Veranlassung haben Schmidt und Hänsch in Berlin ein einfaches Polarisationsinstrument nur für Rübenuntersuchungen angefertigt. Der Apparat hat die optische Construction des Halbschattenapparates mit einfacher Keilcompensation nur mit dem Unterschiede, dass die Scala auf 0 bis 35 beschränkt ist.

Hierdurch sind die Theilgrenzen der Scala grösser geworden und die Theilung ist eine sichere als bei den alten Instrumenten. In der Praxis haben sich diese Instrumente namentlich in den Laboratorien der Samenzüchter gut eingebürgert und werden sehr gelobt.

Zur Beleuchtung dieses Apparates dient gewöhnliches Lampenlicht, welches man mittelst Gaslampen oder Petroleumbrennern erzeugt; um die Entstehung dunkler Streifen bei Anwendung der Argandbrenner zu vermeiden, bedient man sich der vom Mechanicus Büchler in Breslau nach Stammer's Vorschrift angefertigten Petroleumlampen mit zwei hinter einander stehenden Flachbrennern, welche eine grosse erleuchtete Fläche abgeben, oder der von Schmidt und Hänsch construirten Gaslampe; dieselbe hat drei hinter einander gestellte Flachbrenner und giebt einen grossen Lichteffect (Fig. 54).

Fig. 54.



Handhabungen beim Polarisiren. Es erübrigt noch, einige praktische Winke zu geben, und darauf aufmerksam zu machen, wie

Fehlerquellen bei Ausführung der Polarisation zu vermeiden sind. Die Operationen bestehen in einigen Vorbereitungen und beginnen mit dem Mischen eines in allen Theilen möglichst gleichartig beschaffenen Musters. Man wägt auf einer guten Wage das Normalquantum, nach Scheibler's Vorschlag in einer neusilbernen Schale, ab, löst in derselben mit Wasser und bringt die Lösung vorsichtig in ein 100 oder 50 ccm-Kölbchen, indem man mit Wasser mehrmals nachspült. Ist die Lösung nicht hell und farblos, so ist eine Klärung durch Zusatz von wenig Bleiessig oder, falls dieser an sich keine Wirkung hervorbringt, durch ein Mittel zu bewirken, welches mit dem Bleiessig in der Zuckerlösung einen Niederschlag hervorruft (Alaunlösung, Gerbstoff). Der Kölbcheninhalt wird nun bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, durch kräftiges Schütteln durchgemischt und dann durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Nach Füllung der Polarisationsröhre mit dem klaren Filtrat kann die Polarisation im Apparat vorgenommen werden.

Alle diese Operationen müssen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden; es sei deshalb gestattet, auf die besonderen Handhabungen noch etwas näher einzugehen.

Bei Entnahme des Durchschnittsmusters ist darauf zu achten, dass man sich zum Mischen der Proben keiner Reibschale bedient; da die zu untersuchenden Substanzen fast immer aus Zuckerkrystallen und anhaftendem Syrup bestehen, so ist es leicht möglich, dass der Syrup sich an die Wandungen der Reibschale ansetzt und so ein reinerer Zucker, als der Wahrheit entspricht, zur Untersuchung gelangt. Man mischt deshalb die Producte schnell mit der Hand durch.

Zur Abwägung bediene man sich einer chemischen oder einer solchen Wage, welche 0,01 g genau zu wägen gestattet. Die Balkenarme der Wage müssen vollständig gleich sein. Ungleichheiten in der Balkenlänge bedingen nicht unwesentliche Fehler in der Polarisation. Bedient man sich beim Abwägen der Zuckermengen statt der einzelnen Gewichte eines Gewichtssatzes, eines Normalgewichtsstückes, so unterlasse man nie, dasselbe auf die Richtigkeit zu prüfen.

Als Lösungsmittel bedient man sich des Wassers; gutes klares Brunnenwasser besitzt dem destillirten gegenüber keine Nachtheile. Hat man, um die Lösung des Zuckers zu beschleunigen, warmes Wasser benutzt, so muss das Kölbchen nebst Inhalt vor dem Einstellen der Marke auf die Normaltemperatur von 14^0 R. = $17,5^0$ C. abgekühlt werden. Nach Tuchschmid's [1]) Versuchen ist zwar ein Einfluss der Wärme auf das specifische Drehungsvermögen des Zuckers nicht zu bemerken, aber die beobachtete Ablenkung erleidet Veränderungen. Steigt die Temperatur, so nimmt die Röhrenlänge in Folge der Volumvergrösserung zu, die Dichte der Zuckerlösung nimmt aber ab. Die erstere Ursache bedingt eine Vermehrung, die letztere eine Verminderung der Ablenkung.

---

[1]) Tuchschmid, Jornal f. prakt. Chemie. Neue Folge, 2, 235.

kommenden Tanninsorten optisch wirksam und aus dem Grunde nicht zu gebrauchen sind [1]).

Ein besseres Klärungsmittel bildet Alaunlösung, mit Bleiessig zusammen der zu entfärbenden Lösung zugesetzt; der sich bildende voluminöse Niederschlag schliesst trübende Stoffe ein. Zur Aufhebung von Trübungen, weniger zum Entfernen von Farbstoffen, lässt sich mit Erfolg auch das von Scheibler empfohlene Thonerdehydrat (Aluminiumtrihydroxyd) verwenden, welches man durch Fällung von Alaun mit Ammoniak und Auswaschen des weissen gallertartigen Niederschlags mit Wasser erhält. Ein Schütteln der Lösung mit Calciumsulfat oder Baryumcarbonat befördert ebenfalls die Klärung sehr. Ammoniumcarbonat ist nicht zu empfehlen, da dasselbe, falls nicht in ganz geringen Mengen angewandt, Zucker unlöslich macht.

Nach der Klärung, resp. nach dem Zusatz der Klärmittel, füllt man das Messkölbchen bis zur Marke auf, indem man aus einer Spritzflasche Wasser zufliessen lässt, bis der unterste Bogen des concaven Meniscus die als gerade Linie erscheinende Marke des Kölbchens berührt. Luftbläschen, welche sich häufig an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden und ein genaues Einstellen hindern, werden durch Hinzufügen von einem Tropfen Aether entfernt.

Nach vollständiger Durchmischung des Kolbeninhaltes bringt man denselben auf ein Filter und bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte. Die ersten Antheile des Filtrats sind in der Regel trübe; man lässt sie gesondert ablaufen [2]) und fängt erst das klare Filtrat auf. Eine geringe gelbliche oder grünliche Färbung des Filtrats ist ohne Nachtheil. Trichter und Glas für das aufzunehmende Filtrat müssen trocken sein; ebenso darf das Faltenfilter keinen bemerkbaren Wassergehalt besitzen. Dunkel gefärbte Producte geben oft selbst nach der Behandlung mit Bleiessig so rothe oder dunkel gelb gefärbte Filtrate, dass dieselben ohne Weiteres nicht zu polarisiren sind. Will man nicht in einer 100 mm - Röhre polarisiren (wovon entschieden abzurathen ist), so muss man versuchen, die Flüssigkeit polarisationsfähig zu machen. Dies erreicht man meistens durch Behandlung mit Knochenkohle. Auf etwa 30 ccm des gefärbten Filtrats nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende Menge, ungefähr 3 bis 4 g Knochenkohle, bringt Flüssigkeit und Kohle in einem Kölbchen zusammen, schüttelt tüchtig und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. Es ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass zu dem ermittelten Drehungsbetrage derjenige hinzuzufügen ist, welcher nach den Vorversuchen als von der Kohle absorbirt gefunden worden ist.

---

[1]) Frisch bereitete Gerbsäurelösung wird vom Bleiessig vollkommen ausgefällt, so dass sie inactiv ist; nur nicht ganz reine Gerbsäure spaltet aus ihrer Lösung nach einiger Zeit Zucker ab.

[2]) Wegen des Wassergehaltes und der Absorptionsfähigkeit der Papierfaser für Wasser.

Die so vorbereitete Lösung giesst man aus dem Bechergläschen langsam, ohne Blasen zu erzeugen, in die schräggehaltene Beobachtungsröhre, welche rein, trocken und an der einen Seite geschlossen sein muss, schiebt dann ein Deckgläschen derartig von der Seite darüber, dass die Flüssigkeit glatt abgestrichen und jede Luftblase im Innern sorgfältigst vermieden wird, schraubt den Schraubenkopf auf und legt die Röhre in den vorschriftsmässig erleuchteten Apparat. Macht sich ein Drehen und Schwenken bemerkbar und ist längeres Liegenlassen der Röhre im Apparat nöthig, ehe es möglich wird, Farbengleichheit zu erzeugen, so ist dies ein Beweis für ein ungenügend gemischtes Filtrat. Häufig rührt dies daher, dass das Rohr vor dem Einfüllen der Lösung feucht war. Will man ein vollständiges Austrocknen derselben vermeiden, so kann man selbst durch mehrmaliges Eingiessen und wieder Ausgiessen diesem Uebelstande ausweichen. Häufig giebt die Beschaffenheit der Deckgläschen zu einer Fehlerquelle Veranlassung. Wenn diese durch zu starkes Anschrauben eine Pression erleiden, so nehmen sie die Eigenschaft an, den polarisirten Lichtstrahl abzulenken, namentlich wenn in Folge schlechter Kühlung Spannungen in der inneren Glasmasse vorhanden sind. Der hieraus entspringende Fehler kann relativ gross sein; so fand Scheibler Deckgläschen, welche das Resultat um 2 Proc. änderten. Es ist deshalb nöthig, sich von ihrer Güte vor dem Gebrauche zu überzeugen. Die Deckgläschen können direct, oder in Folge zu starken Andrückens optisch activ werden, sie können aber auch nicht parallel geschliffen sein. Das Letztere ist durch ein Sphärometer zu erkennen oder auch dadurch, dass man das Deckgläschen an den hohen Kanten zwischen die Fingerspitzen nimmt, rasch hin und her dreht und beim Hindurchsehen einen festen Punkt fixirt. Falls sich dieser Punkt scheinbar bewegt, ist das Deckgläschen nicht genügend planparallel. Eine noch weit wichtigere Prüfung hat man vorzunehmen in Bezug auf die Länge der Polarisationsröhren, da diese das Resultat insofern beeinflusst, als sie als absolute Grösse in die Rechnung eingeführt wird. In den meisten Fällen bedient man sich, wie schon angeführt wurde, der 200 mm-Röhre, bei verdünnten Lösungen wird bisweilen die 400 mm-Röhre, selten aber die 100 mm-Röhre gebraucht.

Nach Scheibler's [1]) Vorschlag misst man zur Controle die käuflichen 200 mm-Röhren (auch 100 mm) durch runde, mit geraden Endflächen versehene Messingstäbe, welche genau die Länge von 200 mm (oder 100 mm) besitzen. Man schiebt den Stab mit der Vorsicht, dass er nicht schief zu liegen kommt, in die an einem Ende mit der Deckplatte verschlossene Röhre ein; beim Anschieben des anderen Deckgläschens darf dieses nun nicht anstossen, und ebenso darf der Stab in der ganz geschlossenen Röhre beim Bewegen kein Klappern vernehmen

[1]) Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1876, 226; 1874, 786.

lassen. Es ist gut, wenn die Röhren bis auf 0,1 mm genau sind (einen Apparat zum Messen der Röhren hat der Mechanikus Feldhausen in Aachen construirt; derselbe findet sich in Landolt's Monographie, Seite 126, abgebildet). Auch die Endflächen der Beobachtungsröhren müssen vollständig planparallel sein, da sich sonst prismatische Lichterscheinungen beim Polarisiren geltend machen.

Die Polarisation führt man nun in dem vorschriftsmässig geprüften Polarisationsapparat aus. Vor allen Dingen ist auf Helligkeit und Gleichmässigkeit der Beleuchtung das grösste Gewicht zu legen, da jede Aenderung in der Intensität der Beleuchtung auch den Nullpunkt ändert. Während einer oder mehrerer Beobachtungen darf deshalb auch die Stellung des Apparates zur Lampe unter keinen Umständen geändert werden. Bei Verschiebungen des Apparates ist deshalb der Nullpunkt nochmals zu controliren.

3) *Die Inversionsmethode.* Diese Methode ist auf die Eigenschaft des Invertzuckers gegründet, aus alkalischer Kupferoxydlösung — Fehling'scher Lösung — durch Reduction Kupferoxydul abzuscheiden. Die Menge des gefällten Oxyduls gilt als Maass für die Menge des vorhandenen Zuckers.

Obwohl diese Methode zunächst nur eine quantitative Bestimmung des Invertzuckers möglich macht, so gestattet sie doch auch, den Rohrzucker, die Saccharose, quantitativ zu bestimmen, sobald man denselben vor der Behandlung mit Fehling'scher Lösung in Invertzucker umgewandelt hat.

Die Ueberführung von Rohrzucker in Invertzucker, d. i. ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Dextrose und Lävulose,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6},$$

gelingt am sichersten durch Erhitzen verdünnter Rohrzuckerlösungen auf 100° C. unter Zusatz von geringen Mengen Mineralsäuren. Die Bedingungen für den glatten Zersetzungsprocess hat Nicol[1]) zuerst näher festgestellt; Soxhlet[2]) hat die Untersuchungen Nicol's im Wesentlichen bestätigt. Derselbe stellte Lösungen dar, welche in 100 ccm 1 g oder $^1/_2$ g Invertzucker enthielten, und verfuhr folgendermaassen: 9,5 g Rohrzucker wurden in 700 ccm heissem Wasser gelöst, mit 100 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure (enthaltend 0,72 g Chlorwasserstoff) versetzt; die Lösungen wurden 30 Minuten lang auf dem Wasserbade bei 100° erhalten und dann mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt und zu 1000 resp. 2000 ccm aufgefüllt. An diese Bedingungen muss man sich bei Umwandlung der Saccharose anlehnen, und zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung genau nach Soxhlet's Vorschrift verfahren. Bei längerem Erhitzen der oben erwähnten Lösung nimmt das Reductionsvermögen des Invertzuckers ab, wahrscheinlich durch Bildung von Lävulinsäure.

---

1) Zeitschrift für analytische Chemie, 14, 176.

2) Journal für praktische Chemie, 1880, Nr. 7 u. 8.

Den Rohrzucker zur Darstellung der reinen Invertzuckerlösung bereitet man sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Handelsraffinade aus Wasser und Trocknen bei 50⁰ im Vacuum über Chlorcalcium, oder durch Umkrystallisiren aus 80 procentigem Alkohol.

Die Fehling'sche Lösung, welche zur Titerstellung dienen soll, muss frisch bereitet sein. (Bereitungsmethode siehe S. 142.) Die Titerstellung geschieht mit der reinen Invertzuckerlösung, wie beim Traubenzucker S. 144 ausführlich beschrieben ist.

Der Invertzucker besitzt ein anderes Reductionsvermögen wie der Traubenzucker. Soxhlet fand, dass 0,5 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 101,2 ccm Fehling'sche Lösung unverdünnt, 0,5 g in einprocentiger Lösung 97,0 ccm Fehling'sche Lösung + 4 Vol. Wasser reducirten; das Reductionsverhältniss schwankt also zwischen 1 : 10,12 bis 1 : 9,7. Hierbei ist noch zu bemerken, dass Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung das Reductionsverhältniss erniedrigt, Kupferüberschuss dasselbe aber erhöht. Die durch Titration gefundenen Reductionswerthe mit Invertzucker sind rein empirische und gelten nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung.

Die Ausführung der Bestimmung ist beim Traubenzucker (S. 145) beschrieben. Nach Allihn ist die Kochdauer auf 30 Minuten auszudehnen. Der Invertzucker reducirt dann dieselbe Menge Kupferoxyd, wie die gleiche Menge Dextrose. Aus der abgeschiedenen und gewogenen Kupfermenge ist der Dextrose- bezw. der Gehalt an Invertzucker nach den Allihn'schen Tabellen zu ersehen und aus diesem durch Multiplication mit 0,95 die Menge Saccharose zu berechnen. — Die in vielen Rohzuckern und zuckerhaltigen Fabrikationsproducten enthaltenen organischen Substanzen, welche ebenfalls reducirend auf die Fehling'sche Lösung einwirken, sind vor der Inversion durch Ausfällung mit Bleiessig zu entfernen; ein etwaiger Ueberschuss von letzterem ist darauf mit Natriumcarbonat abzuscheiden.

Bestimmung der Saccharose nach erfolgter Inversion auf optischem Wege. Diese Bestimmungsweise ist zuerst von Clerget, dann von Tuchschmid, neuerdings von Reichardt und Bittmann[1]), Zulkowski[2]), Meissl[3]) bearbeitet worden. Sie wird in den Fällen angewendet, wo neben Saccharose Körper zugegen sind, welche eine Drehung der Polarisationsebene hervorrufen. Das Vorhandensein solcher optisch wirksamer Verbindungen ist sowohl im Rübensafte, in Fabrikproducten, in Melassen wie in Erzeugnissen, welche aus Melasseentzuckerungsanstalten herrühren, nachgewiesen worden.

Das Verfahren besteht darin, dass zuerst eine Polarisation der betreffenden Lösung in gewöhnlicher Weise vorgenommen, dann ein Theil

---

1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie des D. R. 1882, 764.
2) Organ für Zucker-Industrie in Oesterreich-Ungarn, 1883, 466.
3) Ibid. 1883, 475.

der Lösung invertirt und abermals polarisirt wird. Aus den gewonnenen Zahlenwerthen lässt sich mit Hülfe der Clerget'schen Formel[1]): $R = \frac{100 \times S}{144 - 0{,}5\ T}$ die Saccharosemenge berechnen. (R = Rohzucker, S = gesammte Drehungsverminderung vor und nach der Inversion, T = Temperatur der polarisirten Lösungen.) Die Formel beruht auf einer Beobachtung Clerget's, dass eine reine Rohzuckerlösung, welche bei 0° C. + 100° polarisirt, nach erfolgter Inversion — 44° polarisirt, dass also die gesammte Drehungsverminderung 144° beträgt. Die Messung der Temperatur ist nothwendig, da das Drehungsverhältniss der Inversionsflüssigkeit nur bei 0° C. 44° beträgt; für je 1° C. Temperaturerhöhung vermindert sich die Drehung um 0,5°. Daher muss die Polarisation vor und nach der Inversion bei gleicher Temperatur der Flüssigkeiten ausgeführt werden. Bleiessigzusatz ist nicht anzuwenden, da dieser die Drehung des invertirten Zuckers erheblich beeinflusst.

Diese Methode ist auch bei Rohzuckern anwendbar, welche grössere Mengen Invertzucker enthalten. Dieselben würden durch ihren linksdrehenden Einfluss die einfache polarimetrische Zuckerangabe unrichtig machen. Sind drehende Körper in grösserer Menge vorhanden, so werden die Resultate auch dieser Methode mit Vorsicht aufzunehmen sein. Bis jetzt sind uns noch viele drehende Körper (wahrscheinlich isomere Kohlenhydrate) ganz unbekannt und die Einflüsse, welche bei der Inversion auftreten können, sind noch keineswegs genau untersucht; wir verweisen in dieser Beziehung auf die einander widersprechenden Litteraturangaben, welche oben mitgetheilt sind.

Bei Ausführung der Untersuchung ist folgendermaassen zu verfahren: Man wägt die Normalmenge der zu untersuchenden Substanz ab, löst in Wasser und polarisirt wie gewöhnlich, indem man gleichzeitig die Temperatur der Lösung feststellt. Dann invertirt man 13,024 g der Substanz, indem man dieselbe mit ca. 50 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter reiner Salzsäure in einem 100 ccm-Kolben übergiesst und letzteren in ein warmes Wasserbad stellt, dessen Temperatur zwischen 67 bis 70° C. erhalten wird. Nach 15 Minuten langem Erwärmen nimmt man das Kölbchen mit der vollständig invertirten Flüssigkeit heraus, kühlt ab, übersättigt mit Natriumcarbonat und säuert mit etwas Essigsäure schwach an[2]). Hierauf bringt man die Flüssigkeit auf die anfänglich beobachtete Temperatur, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt, filtrirt, ohne mit Bleiessig zu klären und polarisirt. Der abgelesene Betrag der Linksdrehung ist der Verdünnung halber zu verdoppeln; aus den beiden Polarisationszahlen ist die Drehungsverminderung zu berechnen.

---

[1]) Nach Tuchschmid muss die Formel lauten: $R = \frac{100 \times S}{144{,}1603 - 0{,}5078\ T}$ (Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie des D. R. 1870, 649).

[2]) Nach Reichardt und Bittmann steigert Alkalicarbonat die Linksdrehung des Invertzuckers.

Zur Abkürzung der Rechnung hat Casamajor[1]) die nachstehende Tabelle berechnet, welche den Werth des Bruches $\frac{100}{144 - 0,5 \cdot T}$ für jeden einzelnen Thermometergrad von 10 bis 41° C. ablesen lässt. Man hat dann nur nöthig, die für die gesammte Drehungsverminderung vor und nach der Inversion gefundene Zahl (*S*) mit dem der beobachteten Temperatur entsprechenden Factor zu multipliciren, um die gesuchte Zahl *R* zu erhalten.

Rechnungsfactoren für die Temperaturen von 10 bis 41° C. von Casamajor.

Temperatur Grade C.	Factor	Temperatur Grade C.	Factor
10	0,719	26	0,763
11	0,722	27	0,766
12	0,724	28	0,768
13	0,727	29	0,771
14	0,730	30	0,774
15	0,732	31	0,777
16	0,735	32	0,780
17	0,738	33	0,784
18	0,740	34	0,787
19	0,743	35	0,790
20	0,746	36	0,793
21	0,749	37	0,796
22	0,752	38	0,800
23	0,754	39	0,803
24	0,757	40	0,806
25	0,760	41	0,810

Einige Beispiele werden die Methode erläutern: *α*) Ein Zuckerproduct, in welchem man drehende Körper vermuthet, habe vor der Inversion + 94,5 polarisirt; nach der Inversion habe die Drehung = 14,7 betragen. Die Drehungsverminderung *S* betrug also 94,5 + 2 × 14,7 = 123,9; die Temperatur (*T*) der ursprünglichen und invertirten Flüssigkeit bei der Polarisation = 18° C. Demnach war der Gehalt an Rohzucker

$R = \frac{100 \times 123,9}{144 - 18 \times 0,5} = \frac{12,390}{135} = 91,7$ Proc., oder, unter Berücksichtigung des Factors von Casamajor: $R = 123,9 \times 0,740 = 91,7$ Proc.

β) Ein mit Dextrin (Stärkezucker etc.) verfälschtes, stark invertirtes zuckerhaltiges Product polarisirte vor der Inversion 52,5, nach der Inversion + 11,0°. Die gesammte Drehungsverminderung *S* war demnach 52,5° — 11° = 41,5°; die Temperaturbeobachtung war jedes Mal 18° C.; daher

$R = \frac{100 \times 41,5}{144 - 0,5 \times 18} = \frac{4150}{135} = 30,7$ Proc., oder nach Casamajor

$41,5 \times 0,740 = 30,7$ Proc.

γ) Ein stark invertirter Zucker habe vor der Inversion 89,7, nach der Inversion — 37,5 polarisirt. Die gesammte Drehungsverminderung *S* betrug 89,7 + 37,5 = 127,2; die beobachtete Temperatur war 19° C., mithin

$R = \frac{100 \times 127,2}{144 - 0,5 \times 19} = \frac{12,720}{134,5} = 94,5$ Proc., oder nach Casamajor

$127,2 \times 0,743 = 94,5$ Proc.

[1]) Chem. News **44**, 219; E. v. Lippmann, die Zuckerarten. Braunschweig 1882, S. 160.

Nach neueren Untersuchungen von Gubbe[1]) ist die Grösse des Drehungswinkels verschieden nicht nur nach Concentration und Temperatur, sondern auch nach der angewandten Inversionsmethode, nach der verwandten Säure und danach, ob die Säure neutralisirt ist oder nicht. Aehnliches haben auch Creydt[2]) und Wolff[3]) gefunden. Nach Wohl[4]) kommt deshalb der Clerget'schen Constante nur der Werth von 142,68 zu, welche Zahl auch E. v. Lippmann[5]) in jüngster Zeit bestätigt.

Hinsichtlich des Invertzuckers ist zu bemerken, dass 1 Theil Invertzucker die optische Wirkung von 0,34 Thl. Rohrzucker (Beobachtung bei 17,5° C.) aufhebt[6]). Zur Correction der durch die Polarisation gefundenen Zahl ist es daher nöthig, den gewichtsanalytisch ermittelten Invertzuckergehalt mit 0,34 zu multipliciren und den Betrag dem Polarisationsergebniss hinzuzufügen. Hätte deshalb ein Rohzucker 85,5 polarisirt und die gewichtsanalytische Methode einen Invertzuckergehalt von 2,5 Proc. ergeben, so würde dieser $2,5 \times 0,34 = 0,85$ Rechtsdrehung ausgeglichen haben und der richtige Rohrzuckergehalt wäre $85,5 + 0,85 = 86,35$ Proc.

In der Praxis trägt man den Correcturen meistens keine Rechnung, sondern giebt stets die durch das Polarisationsinstrument gewonnenen Zahlen direct als den wirklichen Gehalt an Rohzucker an; ebenso findet auch das Vorhandensein von rechtsdrehenden Kohlenhydraten keinen zahlenmässigen Ausdruck. Man bezeichnet aber den gefundenen uncorrigirten Drehungsbetrag nicht mit dem Wort „Zuckerprocent", sondern sagt einfach „Polarisation" oder „Polarisationszucker".

Rohstoff. a) Zuckerrübensamen. Die Untersuchung des Rübensamens ist seit jüngster Zeit nicht nur Gegenstand der landwirthschaftlichen Versuchsstationen, sondern auch der Laboratorien der Zuckerfabriken. Wir wollen deshalb die von Märcker aufgestellte Untersuchungsmethode, welche an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Halle a. d. Saale in Gebrauch ist, und welche sich auf Keimungs-, Gewichts- und Wasserbestimmung erstreckt, mittheilen[7]).

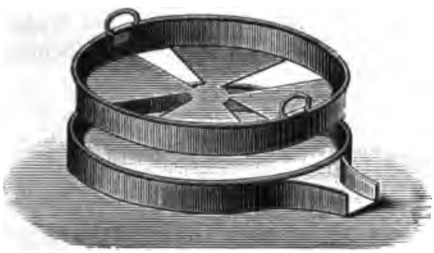
Ziehung der Mittelprobe. Aus der Gesammtmenge der Probe wird zunächst eine grössere Mittelprobe in der Weise gezogen, dass aus dem flach ausgebreiteten Samenmaterial ein bestimmter Theil mittelst des nebenstehend abgebildeten Apparates entnommen wird. Auf einem

---

1) Gubbe, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie d. D. R. 34, 1345.
2) Creydt, ibid. 37, 158.
3) Organ d. Centr.-Vereins 1886, 329.
4) Deutsche Zuckerindustrie 1888, 769.
5) Ibid. 1888, 1324.
6) Nach Meissl hebt ein Theil Invertzucker die Drehung von 0,34, nach Lippmann von 0,32 und nach Gayon von 0,35 Thl. Rohrzucker auf. Siehe E. v. Lippmann, die Zuckerarten etc. Braunschweig 1882.
7) Vergl. v. Bretfeld, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie des D. R. 34, 686; Märcker, ibid. 34, 681.

Blechteller, der in einen zweiten mit Ausgussöffnung so eingepasst ist, dass der Boden des letzteren vollständig bedeckt und mittelst des Griffes leicht emporgehoben werden kann, wird das Material langsam und gleichmässig über die ganze Fläche geschüttet und mit der Hand geebnet. In den Blechteller ist eine Kreuzfigur eingeschnitten. Wird derselbe emporgehoben, so fallen die Knäuel auf den unteren Teller und bilden das Material für die engere Probe, die mit einem ganz gleichen und entsprechend kleineren Tellerpaare gezogen wird. Diese kleinere Probe wird in eine Büchse gefüllt und dient als Untersuchungsmaterial.

Fig. 55.



Keimungsbestimmung. Aus der gut durchgeschüttelten Büchse werden mittelst eines Hornlöffels 6 bis 10 volle Löffel entnommen und gut vermischt. Darauf zählt man 100 Knäuel ab, bringt sie behufs Quellung in ein Becherglas und giebt so viel destillirtes Wasser hinzu, dass die Knäuel durchtränkt werden, ohne vollständig vom Wasser bedeckt zu sein. Nach Verlauf von sechs Stunden bringt man dieselben auf ein Keimbrett. Dasselbe besteht aus ausgeglühtem feinem Sand, der auf den Teller so hoch aufgeschüttet ist, dass der obere Rand der Tellermulde erreicht und welcher mit so viel Wasser begossen wird, dass derselbe sich beim Schütteln lose schwimmend bewegt. Mittelst eines Siebes wird nun so viel Sand darüber gestreut, dass ein steifer Brei entsteht, der sich beim Neigen des Tellers nicht rührt. Um Irrungen beim Abzählen zu vermeiden, theilt man den Sandkreis in vier Quadranten; jeder derselben wird mit 25 Knäueln belegt, welche leicht in den Sand gedrückt werden. Der Teller wird hierauf mit einem Drahtnetz, dann mit einer Glasplatte und letztere mit einem zweiten Teller bedeckt, dessen Rand die Mulde des Keimtellers eben berührt. — Bei diesen Vorsichtsmaassregeln bleibt die Feuchtigkeit des Sandes während der 14tägigen Keimzeit die gleiche. Die Keimungstemperatur muss 15 bis 17°C. betragen. Zur Feststellung der Keimprocentsätze werden die entwickelten Keime am fünften Tage gezählt; am siebenten Tage werden dieselben umgelegt, d. h. man entfernt die Keime aus den Höhlen, zählt dieselben und bringt die Knäuel, welche Keime nicht geliefert haben, in einen zweiten mit Sand beschickten Teller, um dort der erneuten Keimung überlassen zu bleiben. Am vierzehnten Tage werden die Gesammtkeime von beiden Tellern nochmals gezählt, und zu den bereits gefundenen addirt; gleichzeitig wird der Procentsatz der überhaupt nicht zur Keimung gelangten Knäuel festgestellt. — Die Versuche werden doppelt ausgeführt und, falls die Differenz zwischen zwei Versuchen grösser als 15 Proc. ist, wiederholt.

Dasselbe geschieht, wenn sich am fünften Tage eine 15 Proc. übersteigende Abweichung unter beiden Keimungsversuchen zeigt.

Gewichtsbestimmung. Die Knäuel von 20 g des Durchschnittsmusters werden gezählt; die Anzahl derselben wird auf 1 kg umgerechnet; ebenso werden die in 20 g enthaltenen fremden Beimengungen: Steine, fremde Samen, Blüthenstiele etc., gewogen und procentisch festgestellt.

Wasserbestimmung. 10 g der aus der Büchse entnommenen Mittelprobe werden vier Stunden lang im Trockenschrank bei 110° getrocknet, gewogen, aus der Gewichtsdifferenz wird procentisch das Wasser festgestellt. Die Resultate werden dann gewöhnlich in folgendes Schema eingetragen:

100 Knäuel lieferten im Mittel von zwei Versuchen? Keime.
Keime pro Kilogramm?
Knäuel pro Kilogramm?
Von 100 Knäueln keimten nicht?
Keimende Knäuel pro Kilogramm?
Wasser, Procente?
Fremde Bestandtheile, Procente?

Guter Rübensamen darf nach Märcker nicht mehr als 15 Proc. Wasser und 2 bis $2^1/_2$ Proc. fremde Bestandtheile haben, er soll circa 60 000 Keime pro Kilogramm entwickeln.

b) Zuckerrüben. *Uebersicht.* Die Werthbestimmung erstreckt sich in erster Linie auf die quantitative Ermittelung des Zuckergehalts. Da für den Fabrikanten die Rübe schlechthin aus Mark und Saft — Wasser und Trockensubstanz — besteht, so ist es erforderlich, die Mengen beider zu ermitteln. Im Safte werden die Trockensubstanz, sowie Zucker- und Nichtzuckergehalt festgestellt; aus dem Verhältniss dieser beiden Grössen leitet man den Werth einer Rübensorte ab.

Was die allgemeinen Vorbereitungen zu diesen Untersuchungen anlangt, so ist hervorzuheben, dass die Untersuchung einer einzelnen Rübe nie zu einem begründeten Urtheil über eine grössere Quantität berechtigt, da die einzelnen Individuen im Saft-, Zuckergehalt etc. bedeutend von einander abweichen können. Man wird also gut thun, stets eine grössere Anzahl Rüben gemeinschaftlich zu untersuchen. Die Rüben müssen zu dem Ende von den anhängenden Schmutztheilen durch Wasser befreit und derartig geköpft werden, wie dies im grossen Fabrikbetriebe geschieht (d. h. der grüne Blattansatz muss vollständig entfernt sein). Man ermittelt dann das Durchschnittsgewicht.

Bestimmung des Wassers, der Saftmenge und des Markgehalts der Rüben. Wasser und Trockensubstanz. — Um die Gesammtmenge des in den Rüben enthaltenen Wassers zu finden, schneidet man aus der Mitte einige Stücke (etwa 50 g) heraus, welche

genau gewogen, in dünne Scheiben geschnitten und auf einer flachen Schale langsam anfangs bei 80° C., dann bei 100 bis 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet werden. Die höhere Temperatur darf erst dann angewandt werden, wenn die Scheiben fast trocken sind; dieselben dürfen ihre weisse Farbe dabei nicht ändern. Der Gewichtsverlust ist der Wassergehalt, der Rückstand ist die Trockensubstanz der Rübe (Mark + Saftrückstand).

Saft und Mark. Die Saftmenge und mit dieser die Markmenge bestimmt man meistens auf indirectem Wege nach der von Grouven und Stammer angegebenen Formel $x = \frac{100\,(100 - a)}{100 - b)}$. In dieser Formel bezeichnet x den Saftgehalt der Rübe, a den Trockengehalt der Rübe, b den Trockengehalt des Rübensaftes. (Bestimmung des Trockengehaltes des Rübensaftes siehe weiter unten. Fleischer und K. Müller haben, da die Austrocknung des zuckerreichen Rübensaftes Schwierigkeiten bereitet und nie vollständig gelingt, vorgeschlagen, den Safttrockengehalt deshalb nicht direct zu bestimmen, sondern aus Menge und Trockengehalt des zum Pressen verwandten Materials und des Pressrückstandes zu berechnen.)

Die Markbestimmung kann auch durch vollständiges Auslaugen eines gewogenen zum Brei zerriebenen Rübenstückes mit Wasser und durch Gewichtsermittelung des bei 100° bis 110° getrockneten Rückstandes vorgenommen werden. Die Differenz zwischen dem gefundenen Werthe und 100 ergiebt den Saftgehalt der Rübe (den Gehalt an in Wasser löslichen Theilen). Die Methode rührt von H. Schultze und E. Schulze her und ist zuverlässig.

Die Ausführung geschieht so, dass man etwa 20 g Rübenbrei, welcher möglichst fein und von gröberen Stücken ganz frei sein muss, schnell abwägt, ihn ohne Verlust in ein Becherglas bringt und ihn mit einer reichlichen Menge Wasser (200 ccm) 20 bis 30 Minuten lang in Berührung lässt. Nach Ablauf dieser Zeit saugt man mittelst eines Filzfilters (Frühling und Schulz) die dunkle Flüssigkeit ab. Ist der Rückstand trocken, so wird so lange neues Wasser aufgegeben, wie noch lösliche Stoffe an dasselbe abgegeben werden; zuletzt wird heisses, destillirtes Wasser angewendet. Nach dem Absaugen bringt man den vollständig farblosen Rückstand auf ein gewogenes Filter, trocknet und wägt ihn. Vielfach verascht man den Rückstand sammt Filter im Platintiegel und bringt das Gewicht des unverbrennlichen Rückstandes, welcher oft aus Sandkörnchen oder unorganischen Salzen besteht — abzüglich des Gewichts der Filterasche —, in Abzug. Der Gehalt der Rübe an Mark liegt zwischen 3,8 bis 5,2 Proc. (Tollens, Märcker und Andere); die Saftmenge der Rübe beträgt daher etwa 95,5 Proc., welche Zahl man, als der Wirklichkeit sehr nahe kommend, praktischen Berechnungen zu Grunde zu legen pflegt.

Die Bestimmung des Saftgehaltes geschieht durch Zerreiben der ganzen oder getheilten Rüben und durch Auspressen des so erhaltenen Breies. Ist eine grössere Rübenmenge vorhanden, so nimmt man von jeder Rübe ein Viertel, indem man dieselben durch zwei Längsschnitte vom Kopfe bis zum Schwanze theilt. Vielfach benutzt man jetzt in der Industrie sogenannte Rübenprobestecher, welche gestatten, aus jeder einzelnen Rübe einen beliebigen Kern auszustechen. Ein solcher Rübenkern soll, wenn derselbe diagonal ausgestochen ist, von derselben Zusammensetzung sein, wie die gesammte Rübe. Der in Fig. 56 abgebildete Apparat[1]) ist ein pneumatischer Rübenprobestecher und hat vor vielen anderen Apparaten den Vorzug, dass durch die Bewegung seines Druckhebels jeder ausgestochene Rübenkern in die unter dem Stechrohr befindliche Büchse geschleudert wird. Die Rübe selbst kann mittelst des Apparates in jedem beliebigen Winkel gestochen werden. Die Function des Probestechers ist eine vollständig sichere, wovon sich Referent selbst überzeugen konnte.

Fig. 56.



Den Brei stellt man auf einer Handreibe oder einer Reibemaschine dar[2]): er muss fein und frei von gröberen Stücken und Schwarten sein. Derselbe wird gut durchgemischt und in einem wollenen Tuche mit einer kräftig wirkenden Spindelpresse abgepresst; je feiner der Brei und je stärker der Druck, desto grösser ist die Ausbeute an Presssaft. Da der zuerst abgelaufene Antheil des Saftes mit dem später abgepressten differirt, so ist es nöthig, nach dem Pressen den Saft ordentlich zu durch-

---

[1]) Von P. Reuss in Artern, Deutsches Reichs-Patent. Preis 135 Mk.

[2]) Am besten und feinsten wird der Brei auf Stammer's Rübenmühle, welche ganz feinen „geschliffenen" Brei liefert.

mischen. Hierauf befreit man denselben von der Pülpe (Fasern), indem man ihn durch ein kleines leinenes Tuch oder durch ein Filter von Messingdraht, welches auf einem Glastrichter sitzt, giesst. Hat man den Saft auf die Normaltemperatur von 14° R. (17,5° C.) gebracht, so wird das specifische Gewicht entweder nach einer der oben beschriebenen Methoden oder durch directe Spindelung bestimmt; ferner wird durch Polarisation sein Zuckergehalt ermittelt. Ueber alle diese Operationen siehe unter „Betrieb“ bei „Rübensaft“ (S. 233 ff.). Die procentische im Safte gefundene Zuckermenge rechnet man auf Rüben zu 95,5 Proc. Saft um. Zur Werthschätzung der Rüben ist es nöthig, den Trockensubstanzgehalt des Saftes anzugeben. Ist derselbe direct durch Eintrocknen gefunden, so ist es der wirkliche, ist derselbe nur durch Spindelung ermittelt, so ist es der scheinbare Trockensubstanzgehalt; man bezeichnet diesen zugleich mit den Saccharimeterangaben und sagt deshalb: ein Saft spindelt 15° Brix, d. h. seine Trockensubstanz beträgt in 100 Theilen 15 Theile. Wäre nun derselbe Saft zu 13 Proc. Zuckergehalt gefunden, so bezeichnet man die Differenz zwischen der Trockensubstanz und dem wirklichen Zuckergehalt mit dem Namen „Nichtzucker“; in dem erwähnten Falle hätte der Saft also noch 2 Proc. fremde Stoffe gelöst enthalten. Der Saft wird um so reiner sein, einen je grösseren Antheil der Zucker ausmacht; man berechnet deshalb gleich die Menge Zucker auf 100 Theile der Gesammtmenge (Trockensubstanz) und nennt die Zahl, welche dieses Verhältniss ausdrückt, den Quotient (Zuckerquotient, Reinheitsquotient) oder Reinheitsfactor. Dieser Reinheitsquotient bezieht sich also stets auf 100 Theile der Trockensubstanz und ist als scheinbarer, wenn nur Spindelanzeige, als wirklicher zu bezeichnen, wenn die wirkliche Trockensubstanz zu Grunde liegt. Ein Saft mit 15° Brix und 13 Proc. Zucker hätte also 2 Proc. Nichtzucker und einen scheinbaren Quotienten von 86,6 ($15 : 13 = 100 : x$). (Ueber Nichtzucker, Aschenquotient etc. siehe bei „Rübensaft“ unter „Betrieb“.) Da nun die Rüben ihrem Werthe nach von oben genannten Zahlen aus zu beurtheilen sind (vom absoluten Zuckergehalt und von der Reinheit), so kann man die Werthigkeit derselben durch eine Zahl (Stammer'sche Werthzahl) ausdrücken, welche durch Multiplication dieser beiden Grössen und Division durch 100 gefunden wird; im angenommenen Falle wäre daher 13 die Werthzahl $\left(\frac{15 \,.\, 86{,}6}{100}\right)$.

Scheibler's Verfahren. Im Jahre 1878 hat Scheibler ein Verfahren bekannt gemacht, welches gestattet, den Zuckergehalt der Rübe direct zu finden, ohne eine Saftbestimmung vorzunehmen. Scheibler laugt den Zucker der Rüben in einem von ihm construirten Apparate mit Alkohol aus [1]). Zur Ausführung des Verfahrens dient der neben-

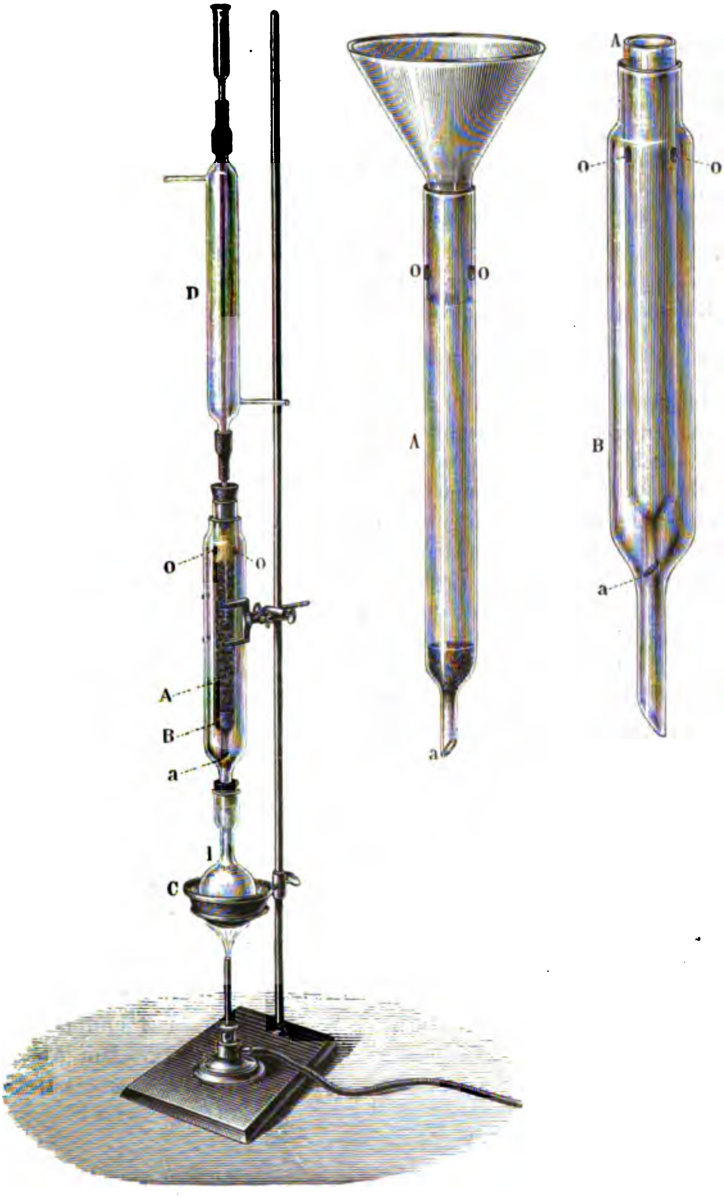
[1]) Das Verfahren ist unter dem Titel: „Verfahren der Auslaugung von Zucker und Apparat zur Auslaugung von Stoffen überhaupt“ im Deutschen

stehend abgebildete Apparat. Fig. 57 zeigt denselben in vollständiger Zusammensetzung, Fig. 58 und 59 zeigen die Theile *A* und *B* in vergrössertem Maassstabe. Der Apparat besteht aus einem Extractionsapparat *AB*, welcher unten mit einem Messkölbchen und oben mit einem Rückflusskühler (*D*) durch gut schliessende Stöpsel verbunden ist. Der Extractionsapparat selbst besteht aus zwei im oberen Theile sorgfältig in einander geschliffenen Glasröhren *A* und *B*. Die innere Röhre (*A*) läuft in eine unten schräg abgeschliffene Spitze aus und ist bei *a* lose mit einem durchlässigen Stoffe (Asbest, Glaswolle, Baumwolle, Filzschälchen etc.) verschlossen; dieselbe dient zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz, des Rübenbreies. Sie hat im oberen Theile, unterhalb der Stelle, wo sie in *B* eingeschliffen ist, seitlich zwei oder mehrere kleine 5 bis 6 mm weite Oeffnungen *oo* zum Eindringen des Alkoholdampfes, und wird bis nahe an diese Oeffnungen mit der Substanz angefüllt. Bei der Ausführung der Extraction verfährt man so, dass man in das mit Filzfilter (*a*) verschlossene Rohr *A*, welches vorher tarirt ist, mittelst eines aufgesetzten Trichters Rübenbrei einbringt, was leicht durch Hinabschieben mit einem Glasstabe zu bewerkstelligen ist. Man füllt nur bis *oo* und wägt das Rohr mit dem Rübenbrei von Neuem; auf diese Weise erfährt man die angewandte Menge desselben. Der Apparat wird zusammengesetzt, nachdem das Kölbchen *C* mit Alkohol gefüllt ist (der Alkohol kann auch mit Hülfe einer Pipette durch das mittlere Rohr des Rückflusskühlers eingebracht werden, indem derselbe langsam die Substanz in *A* durchtränkend nach *C* tropft). Darauf wird der Alkohol in *C* auf einem Sand- oder Wasserbade ins Kochen gebracht, während man gleichzeitig durch den Rückflusskühler kaltes Wasser strömen lässt. Die Dämpfe steigen aus *C* zwischen *A* und *B* empor, die Substanz gleichzeitig auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmend, und gelangen durch die Oeffnungen *oo* in den Rückflusskühler *D*, um hier verdichtet zu werden; der Alkohol tropft nun auf die Substanz in *A*, extrahirt diese und gelangt durch das Filzfilter *a* nach *C* zurück. Nach Beendigung der Extraction, für Rübenbrei genügt ein $^3/_4$ stündiges Kochen, entfernt man die Flamme und überlässt den Apparat sich selbst, bis sämmtliche in *A* noch vorhandene Flüssigkeit in das Kölbchen *C* getropft ist. Den Kölbcheninhalt kühlt man darauf bis zur Normaltemperatur ab, was durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, setzt einige Tropfen Bleiessig zu, füllt mit Wasser zur Marke (50 oder 100 ccm) auf, filtrirt und polarisirt in bekannter Weise. Scheibler empfiehlt 20 bis 25 g Rübenbrei zu nehmen und 25 ccm Alkohol von 90 bis 94 Proc. Tralles (0,8339 bis 0,8201 specif. Gew.), so dass nach beendeter Extraction und nach der Auffüllung des Kölbchens mit Wasser bis zur Marke (50 ccm) der vorhandene Zucker

Reiche patentirt, 2. Mai 1878. Ausführliche Mittheilungen über diese Methode und Beschreibung des Apparates giebt Scheibler in seiner neuen Zeitschr. f. Rübenzuckerindustr. 2, 1.

in einem Alkohol von 30 bis 40 Proc. Tralles gelöst ist. Wendet man das halbe Normalgewicht 13,024 g an und füllt zu 50 ccm auf (oder

Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59.



26,048 g und 100 ccm), so findet man an der Scala direct die Gewichtsprocente Zucker in der Rübe; wendet man aber kein bestimmtes Normalgewicht an, so muss der Gehalt durch Rechnung ermittelt werden nach der Gleichung $x = \frac{26,048 \,.\, P}{G}$ (P = Polarisationsgrade, G = Gewichtsmenge). (Empfehlenswerth ist, die Rechnung vorzunehmen, da es schwierig ist, ein genaues Normalquantum Rübenbrei abzuwägen, welches dem wirklichen Durchschnittsmuster entspricht.)

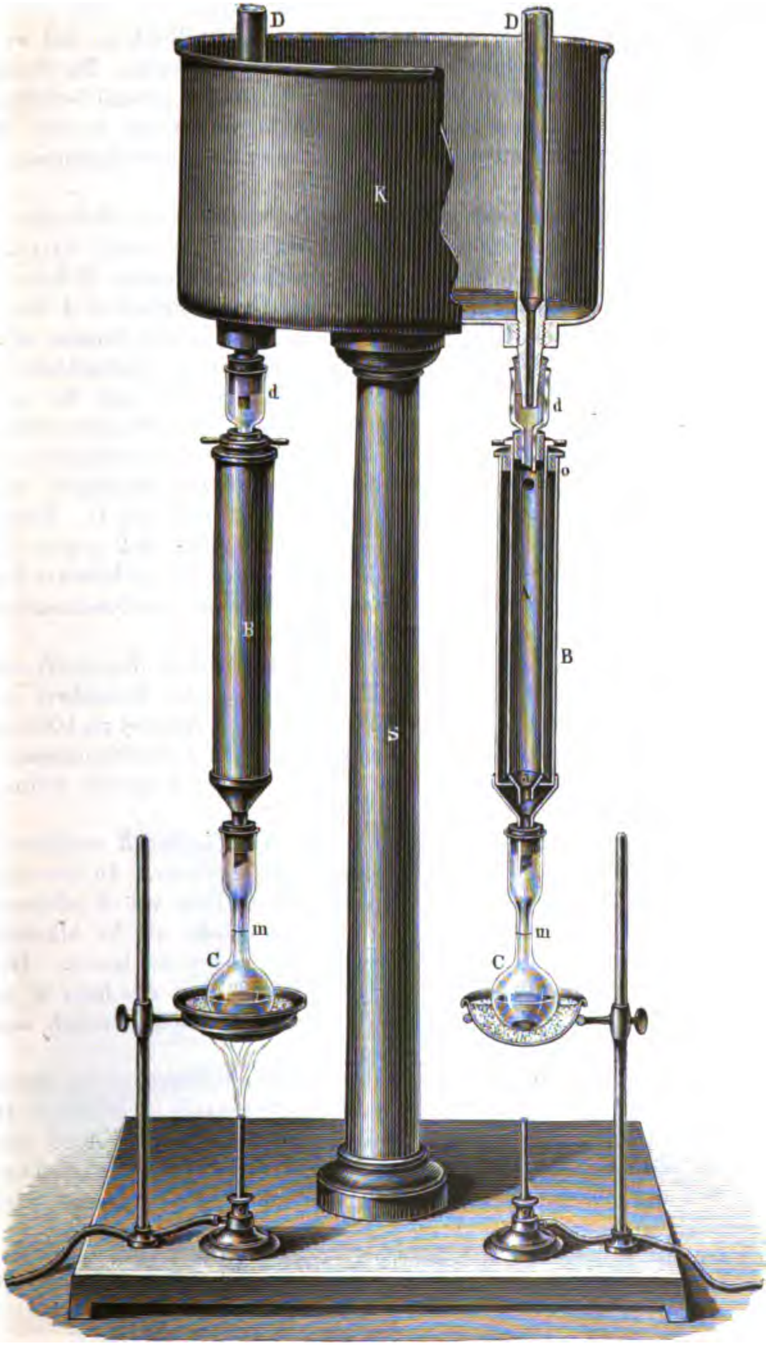
Das nach der Extraction in der Röhre A zurückbleibende, mit Alkohol durchtränkte Rübenrohmark kann in der Röhre mittelst Durchsaugung eines trocknen Luftstromes getrocknet und dann gewogen werden. Scheibler fand für normale Rüben 4 bis 4,5 Proc. Rübenrohmark. Ganz abweichende Resultate fand derselbe aber für die Saftmenge der Rüben gegenüber den bisherigen Annahmen. Die Saftmenge der Rüben ermittelt Scheibler ebenfalls auf indirectem Wege nach der Formel $100 \frac{z}{Z} = S$. Hierzu ist nöthig, den Brei mittelst einer starken Spindelpresse abzupressen und den Saft auf gewöhnliche Weise zu polarisiren. In der Formel bedeutet S die Saftmenge in Procenten, z den durch alkoholische Extraction des Rübenbreies, Z den durch Polarisation des Rübensaftes gefundenen Zuckergehalt. Scheibler fand bei Zugrundelegung der letztgenannten Formel nur eine Saftmenge von circa 90 Proc. in den Rüben, und ist deshalb der Ansicht, dass das Mark nicht als Anhydrid, sondern als Hydrat aufzufassen sei; das Hydratwasser des Markes finde sich halb gebunden und lose vor, wie das Krystallwasser der Salze; es sei daher für dieses Hydratwasser des Rübenmarkes der Name Colloidwasser wohl passend. Nach Scheibler ist die mittlere Zusammensetzung der Rüben folgende: 4,7 Proc. Rohmark, 5,0 Proc. gebundenes, zuckerfreies Wasser (Colloidwasser) und 90,3 Proc. zuckerführendes Wasser (Saft).

Wie aus Vorstehendem erhellt, gestattet Scheibler's Verfahren zwar die directe Ermittelung des Zuckergehaltes der Rüben, giebt jedoch über die Qualität des Saftes der Rübe und in Folge dessen über die Qualität der Rübe selbst keinen Aufschluss; deshalb ist der Rübensaft, falls zugleich seine Qualität bestimmt werden soll, nach der vorhin beschriebenen Methode zu untersuchen und die eventuelle Reinheit des Saftes zu ermitteln.

Neuerdings hat Scheibler seinen Apparat dadurch vervollkommnet (Fig. 60), dass anstatt der gläsernen Auslaugeröhren A und B und der Kühlröhren solche von Metall angewandt werden[1]). Die Auslaugeröhre A ist oben in die Umhüllungsröhre B luftdicht eingepasst und durch einen Bajonettverschluss darin befestigt. Die inneren Flächen der

[1]) Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie **3**, 242. Deutsches Reichspatent Nr. 7453.

Fig. 60. Fig. 61.



Röhren sind, so weit sie mit den Dämpfen der Lösungsmittel in Berührung kommen können, gut verzinnt (oder versilbert). Die innere Röhre *A* trägt an der unteren Spitze ein kleines Metallsieb *a*, auf welches eine als Filter dienende Substanz gelegt werden kann. Die Spitze der Röhre *A* selbst ist entweder an der Röhre ein- für allemal befestigt, oder mit Hülfe eines Bajonetverschlusses mit ihr verbunden, so dass die Spitze behufs leichterer Entleerung und Benutzung der Röhre abgenommen werden kann.

Die Kühlröhren *D*, innen ebenfalls verzinnt, sind in der Bodenfläche des Kühlkastens *K* fest eingeschraubt und verlöthet, so zwar, dass die untere Spitze der Röhre *D* unterhalb des Bodens des Kastens *K* hervorragt. Diese hervorragende Spitze steht mit der Auslaugeröhre *A* durch ein Zwischenstück *d* aus Glas mit Hülfe von Stöpseln aus Gummi oder Kork in Verbindung. Dieses Zwischenstück gestattet zu beobachten, ob aus der Kühlröhre *D* condensirtes Zuckerlösungsmittel auf die auszulaugende Substanz in *A* zurücktropft oder nicht. Der Wasserbehälter *K* ruht auf der Säule *S*, welche mit der Bodenplatte fest verbunden ist. Letztere besitzt seitlich die erforderlichen Stative zum Befestigen und Tragen der Sand- (Metall- etc.) Bäder für die Kochkölbchen *C*. Durch diese seitlichen Stative werden gleichzeitig die Röhren *AB* gegen die Kühlröhren *D* eingespannt und fest gehalten. Der Wasserbehälter hat eine solche Capacität, dass das darin enthaltene Wasser zur Condensation der Dämpfe von mehreren Versuchen ausreicht.

Sickel[1]) wendet entgegen der Scheibler'schen Vorschrift ein grösseres Quantum (35 bis 40 g) Schnitzelmasse oder Rübenbrei an, extrahirt mit 75 ccm absolutem Alkohol und füllt mit Alkohol zu 100 ccm auf. Er benutzt zur Auslaugung den vergrösserten Extractionsapparat von Szombathy oder Soxhlet[2]), welcher in der Industrie schnell Eingang gefunden hat (Fig. 61, a. v. S.).

A ist der unten geschlossene, mit dem Absatzrohre *B* versehene, zur Aufnahme der Rübenbreimasse dienende Glascylinder. An der tiefsten Stelle ist das Heberrohr *D*, bis zur halben Höhe von *A* reichend und nach *B* führend, angesetzt. *C* ist ein weites Rohr, um die Alkoholdämpfe aus dem Kölbchen durch *B* nach *A* gelangen zu lassen. Der Cylinder *A* trägt einen Liebig'schen Rückflusskühler; das Rohr *B* ist mit dem 100 ccm-Kölbchen verbunden, welches den Alkohol enthält und die Extractionsflüssigkeit aufnehmen soll.

Beim Gebrauch des Apparates wird die kleine Heberröhre mit etwas Filz bedeckt und dann die gewogene Rübenbreimasse eingefüllt. In das 100 ccm-Kölbchen giesst man 75 ccm, in den Cylinder *A* so viel absoluten Alkohol, bis das Niveau der Flüssigkeit sich in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet. Der Apparat wird

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. 1879, S. 692.
[2]) Polytechnisches Journal 232, 461.

zusammengesetzt, der Alkohol wird im Wasserbade erhitzt und zur Destillation gebracht. Die Dämpfe gelangen durch *B* und *D* nach *A*

Fig. 62.

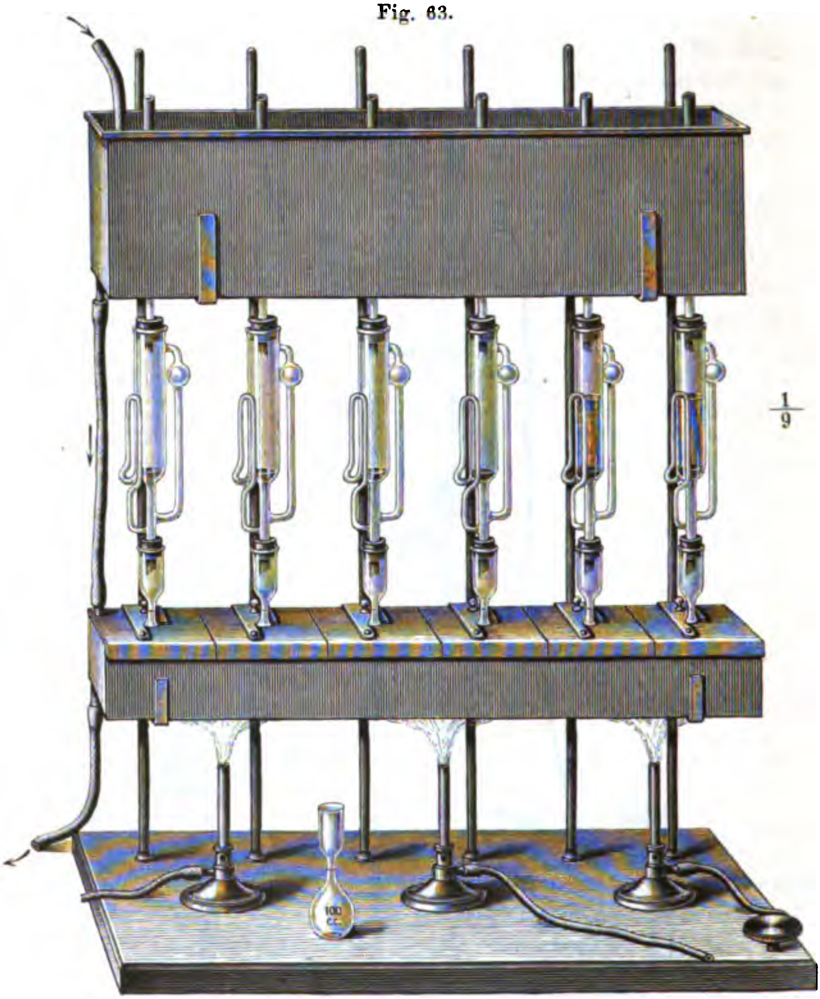


$\frac{1}{7}$

und in das Kühlrohr, werden dort verdichtet und tropfen auf den Rübenbrei zurück, um in das Kölbchen wieder abgehebert zu werden. Im

Verlauf von einer Stunde ist der Rübenbrei erschöpft [1]); man entfernt dann das Wasserbad, lässt im Kölbchen erkalten, fügt, wenn nöthig,

Fig. 63.



einige Tropfen Bleiessig hinzu, füllt bis zur Marke auf und polarisirt die gut gemischte und filtrirte Flüssigkeit.

Einen Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von mehreren Zuckerbestimmungen in Rüben nach Sickel-Soxhlet fertigt Greiner in Stützer-

---

[1]) Der Vorsicht halber ist es nöthig, den Rückstand mit Wasser noch einmal aufzunehmen und zu polarisiren, um festzustellen, ob der Rückstand nicht drehende Substanzen enthält und eventuell Zucker (Prüfung durch Inversion und mittelst Fehling'scher Kupferlösung).

bach (Thüringen) an. Derselbe ist in Fig. 63 abgebildet und ohne Weiteres verständlich. Kühlgefäss und Wasserbad zugleich, gestattet der Apparat doch die Ausschaltung jedes einzelnen Extractionsgefässes, ohne dass die Arbeit der übrigen Gefässe unterbrochen werden muss.

Rapp-Degener'sches Digestionsverfahren[1]). Bei diesem Verfahren wird der Rübenbrei direct mit Alkohol digerirt resp. ausgekocht. Man bringt in einen 200 ccm-Kolben die doppelte Normalmenge 52,1 g Rübenbrei, fügt ca. 160 ccm Alkohol von 90 Proc. hinzu, verbindet das Kölbchen durch einen Kork mit einer ca. 10 mm weiten und 50 cm langen Glasröhre und erhitzt im Wasserbade. Nach 20 Minuten langen, ruhigen Sieden spült man Kork und Kühlröhre mit Alkohol ab, füllt bis 1 cm über der Marke mit Alkohol auf, stellt den Kolben zwei Minuten lang in das heisse Wasserbad, damit sich die Flüssigkeiten vollständig mischen und kühlt dann auf Normaltemperatur ab. Nach Zusatz von 10 bis 15 Tropfen Bleiessig füllt man mit Alkohol bis zur Marke auf, mischt, filtrirt und polarisirt. Die Ablesung im 200 mm-Rohr ergiebt direct den procentischen Zuckergehalt der Rübe.

Mit der so erhaltenen Polarisationsangabe ist insofern eine Correctur vorzunehmen, als das Volumen des Rübenmarkes unberücksichtigt geblieben ist. Nach Rapp nimmt das Rübenmark von 52,1 g Rübenbrei den Raum von 1,2 ccm ein. In Folge dessen muss entweder der Betrag mit $\frac{198,8}{200} = 0,994$ multiplicirt, oder die Flüssigkeitsmenge auf 201,2 ccm gebracht werden. Es empfiehlt sich daher die Anwendung eines Kolbens, welcher auf 201,2 ccm geaicht ist. Die Methode giebt genügend genaue Resultate, ist aber bei welken Rüben nicht anwendbar, weil dann der Factor 0,994 kein richtiger Ausdruck für das Rübenmark sein dürfte.

Stammer's Alkoholbreipolarisationsmethode[2]). Diese Methode hat vor anderen den Vorzug, höchst einfach zu sein und sowohl unter sich wie auch mit der Scheibler'schen Alkoholmethode übereinstimmende Resultate zu liefern. Haupterforderniss bei Anwendung derselben ist feinste Zerkleinerung des zu untersuchenden Rübenmaterials, welche sich mittelst der von Suckow u. Comp. in Breslau[3]) nach Stammer's Angaben angefertigten Schnitzelmühle erreichen lässt. Dieselbe hat sich in der Praxis gut bewährt; sie kann sowohl mit Schnitzeln, wie mit gröblich zerkleinerten Rüben beschickt werden und bewirkt in kürzester Zeit die Zerkleinerung des Materials zu einem gleichmässigen Brei von allerfeinster Beschaffenheit, welchen Stammer mit dem Namen „geschliffener Brei“ bezeichnet.

Die Ausführung der Alkoholbreipolarisation geschieht in der Weise, dass 100 g des gut durchgemischten geschliffenen Rübenbreies in einer

---

1) Zeitschr. d. Vereins f Rübenzuckerindustrie d. D. R. 1882, S. 786.
2) Ebend. 1883, S. 206.
3) Patentschrift 25 207. Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. 1883, S. 994.

Neusilberschale abgewogen und mittelst eines weithalsigen Neusilbertrichters in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Kolben von 368 ccm ohne Verlust gebracht werden. Man spült die Geräthe mit 92 grädigem Alkohol ab, füllt den Kolben zur Hälfte mit Alkohol, schüttelt um, giebt 8 ccm Bleiessig hinzu und füllt dann mit Alkohol zur Marke auf. Nach mehrmaligem, kräftigem Umschütteln überlässt man den Kolbeninhalt eine halbe Stunde der Ruhe und filtrirt darauf durch einen mit Deckel versehenen Trichter in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder. Die abgelaufene Flüssigkeit wird im 400- oder 200 mm-Rohr der Polarisation unterworfen; bei Polarisation im 200 mm-Rohr findet man direct Procente, bei Polarisation im 400 mm-Rohr muss das Resultat halbirt werden. Auch ohne Bleiessigzusatz kann man das Volumen herstellen, indem 100 ccm der Flüssigkeit rasch durch ein Ansatzsieb in ein verschliessbares 100 ccm-Kölbchen filtrirt werden; der Flüssigkeit wird nun 1 ccm Alkohol, welcher 6 bis 10 Tropfen Bleiessig enthält, zugesetzt. Die 100 ccm werden in ein ebenfalls verschliessbares Gefäss filtrirt, die klare Lösung wird umgeschüttelt, wie oben polarisirt und der Ablesung werden 1 Proc. zugefügt. [Man kann auch das Normalgewicht (26,048 g) Rübenbrei abwägen und in einen Kolben von 100,6 ccm oder 52,1 g in einen Kolben von 201,2 ccm Inhalt bringen, verfährt aber wie oben angegeben; es ist jedoch nicht rathsam, so kleine Rübenbreiquantitäten anzuwenden.]

Wie bereits oben erwähnt, geschieht die Digestion ohne Erwärmung auf kaltem Wege; die Erwärmung bringt meistens keine Differenzen in den Polarisationsergebnissen hervor und ist dieserhalb auch die kalte Digestion von der Praxis, die sich über das Verfahren sehr günstig ausgesprochen hat, adoptirt worden. Nicht ganz richtige Resultate dürfte die Methode geben, wenn die Rüben durch Alkohol in der Kälte nicht fällbare optische active Stoffe enthalten.

Wird der geschliffene Rübenbrei in einem feinen Tuche durch eine Presse bei 300 Atmosphären Druck abgepresst, so resultiren bis 93 Proc. Presssaft.

In neuester Zeit versuchen Clerk (Deutsche Zuckerindustrie 1888) und Pellet (ebendaselbst) die Wasserbreipolarisation einzuführen; ob mit günstigem Erfolge muss abgewartet werden.

c) Kalkstein und Aetzkalk. Von den Stoffen, welche in grosser Menge in der Rübenzuckerindustrie gebraucht werden, steht in erster Linie der Kalk. Dieser wird bei der Fabrikation dem Safte als Aetzkalk zugesetzt (1 bis 3 Proc. vom Gewicht der Rüben), weshalb man über die Güte desselben vollständig Aufschluss haben muss, um nicht dem Safte eventuell Stoffe zuzuführen, welche schädlich für die Fabrikation wirken. Der Aetzkalk wird von den Fabriken in Kalköfen selbst gebrannt; als Rohmaterial dient der Kalkstein.

Kalkstein (kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat). Derselbe enthält neben Calciumcarbonat wechselnde Mengen Magnesiumcarbonat, Calcium-

sulfat, Eisenoxyd, Alkalien, Thon, Sand, organische Substanzen etc. Direct schädlich für die Fabrikation ist ein grösserer Gehalt an Calciumsulfat und an Alkalien; in Folge dessen sind Kalksteinsorten mit 0,5 Proc. Calciumsulfat und 0,3 bis 0,5 Proc. Alkalien nicht zu verarbeiten; unlösliche Substanzen sollten in grösserer Menge als 10 Proc. nicht vorhanden sein. Die Untersuchung erstreckt sich somit in erster Linie auf Ermittelung des Gehaltes an Calciumcarbonat, Calciumsulfat und an Alkalien; in zweiter Linie ist zu prüfen auf Eisenoxyd und Thonerde, auf Sand und Thon.

1) Bestimmung des Calciumcarbonats. Der Gehalt an diesem lässt sich genau auf gewichtsanalytischem, annähernd auf volumetrischem Wege ermitteln. Die Messung des abgeschiedenen Volumens Kohlendioxyd ist insofern nicht genau, als ein etwaiger Gehalt an Magnesiumcarbonat (dolomitische Kalke) als Calciumcarbonat in Rechnung gestellt würde; in solchem Falle ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums vorzunehmen. In der Praxis wird auf geringe Mengen Magnesiumcarbonat keine Rücksicht genommen und fast ausschliesslich die maassanalytische Bestimmungsweise angewendet.

α) Gewichtsanalytische Methode. 5 g fein gepulverter Kalkstein werden mit Wasser angefeuchtet und mit 50 ccm reiner Salzsäure in einem Becherglase vorsichtig übergossen; man bedeckt dasselbe mit einer Glasplatte, um Verspritzen zu vermeiden, kocht einige Minuten, verdünnt mit Wasser und filtrirt vom ungelösten Rückstande, welcher mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird, ab. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser auf 500 ccm, erhitzt 100 ccm dieser Flüssigkeit im Becherglase zum Sieden, scheidet Eisen und Aluminium mit Ammonhydroxyd ab, filtrirt heiss, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Essigsäure schwach an und fällt den Kalk heiss mit einer Lösung von Ammoniumoxalat. Der abfiltrirte Niederschlag von Calciumoxalat wird nach dem Auswaschen getrocknet, im Platintiegel schwach geglüht und als Calciumcarbonat gewogen. (Siehe Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse.)

β) Bestimmung aus dem Volum des abgeschiedenen Kohlendioxyds. Man führt die Bestimmung schnell und genau mit dem unter Knochenkohle näher beschriebenen Scheibler'schen Apparat zur Ermittelung des Kohlendioxyds in der Knochenkohle (S. 324) aus. Da die Graduirung des Scheibler'schen Messrohres nur 25 Grade (= 100 ccm) umfasst, so ist es geboten, im Hinblick auf den hohen Calciumcarbonatgehalt der Kalksteine nur kleine Mengen (0,3 bis 0,5 g) der gleichmässig gemischten Probe zu nehmen. Zum abgelesenen Gasvolum hat man $0{,}2^{0}$ (= 0,8 ccm) zu addiren, als denjenigen Betrag Kohlendioxyd, welcher bei der Zersetzung von der Salzlösung absorbirt wird. Scheibler's Tabelle (siehe folgende Seite) gestattet, aus dem Volum des gefundenen Kohlendioxyds unter Berücksichtigung der Temperatur die Menge Calciumcarbonat, welche im abgewogenen Kalkstein vorhanden war, zu finden.

Tabelle zur Berechnung des Gewichts an Calciumcarbonat aus dem Volum des Kohlendioxyds nach Scheibler.

Abgelesenes, um 0,8 ccm vergrössertes Volum	Bei den Temperaturen (nach Cels.):														
	14^0	15^0	16^0	17^0	18^0	19^0	20^0	21^0	22^0	23^0	24^0	25^0	26^0	27^0	28^0
Scheibler'sche Grade (4 ccm = 1^0 Scheibler)	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1	0,016845	0,016769	0,016691	0,016613	0,016535	0,016456	0,016376	0,016296	0,016214	0,016132	0,016049	0,015965	0,015880	0,015794	0,015707
2	0,033691	0,033537	0,033382	0,033227	0,033070	0,032912	0,032752	0,032591	0,032429	0,032265	0,032099	0,031931	0,031761	0,031589	0,031414
3	0,050536	0,050306	0,050074	0,049840	0,049605	0,049368	0,049129	0,048887	0,048643	0,048397	0,048148	0,047896	0,047641	0,047383	0,047121
4	0,067381	0,067074	0,066765	0,066453	0,066140	0,065824	0,065505	0,065183	0,064858	0,064529	0,064197	0,063862	0,063522	0,063177	0,062828
5	0,084227	0,083843	0,083456	0,083067	0,082675	0,082280	0,081881	0,081479	0,081072	0,080662	0,080247	0,079827	0,079402	0,078972	0,078536
6	0,101072	0,100611	0,100147	0,099680	0,099210	0,098735	0,098257	0,097774	0,097286	0,096794	0,096296	0,095792	0,095282	0,094766	0,094243
7	0,117917	0,117380	0,116838	0,116293	0,115745	0,115191	0,114633	0,114070	0,113501	0,112926	0,112345	0,111758	0,111163	0,110560	0,109950
8	0,134762	0,134148	0,133530	0,132906	0,132280	0,131647	0,131010	0,130366	0,129715	0,129058	0,128394	0,127723	0,127043	0,126354	0,125657
9	0,151608	0,150917	0,150221	0,149520	0,148815	0,148103	0,147386	0,146661	0,145930	0,145191	0,144444	0,143689	0,142924	0,142149	0,141364
10	0,168453	0,167685	0,166912	0,166133	0,165350	0,164559	0,163762	0,162957	0,162144	0,161323	0,160493	0,159654	0,158804	0,157943	0,157071
20	0,336906	0,335370	0,333824	0,332266	0,330700	0,329118	0,327524	0,325914	0,324288	0,322646	0,320986	0,319308	0,317608	0,315886	0,314142

2) Bestimmung des Gehaltes an Kieselsäure und Thonerdesilicaten. Der unter 1) α) erhaltene, in Salzsäure unlösliche Rückstand wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche repräsentirt der Glührückstand das in Salzsäure Unlösliche, welches meistens aus Siliciumdioxyd und Thonerdesilicaten besteht.

3) Bestimmung des Eisen- und Aluminiumgehaltes. Ein Theil der salzsauren Lösung wird kochend mit Ammoniak versetzt und der entstehende flockige, braun gefärbte Niederschlag heiss und möglichst schnell auf ein Filter gebracht, um nicht Calciumcarbonat durch das Kohlendioxyd der Luft mit in den Niederschlag zu bekommen, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht desselben ist abzüglich des Gewichts der Filterasche als Eisen- und Aluminiumoxyd in Rechnung zu bringen.

4) Bestimmung des Magnesiumgehaltes. Das Magnesium wird in dem Theile der Lösung bestimmt, aus welchem Eisen und Aluminium durch Ammonhydroxyd und Calcium durch Ammonoxalat in angegebener Weise bereits gefällt sind. Das betreffende Filtrat wird mit Ammonhydroxyd und darauf mit einer Lösung von Natriumphosphat versetzt. Der nach längerem Stehen sich abscheidende Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat wird abfiltrirt, mit ammonhydroxydhaltigem Wasser (3 Thln. Wasser, 1 Thl. Ammonhydroxyd) gewaschen, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Multiplication mit dem Factor 0,36036 ergiebt den Gehalt an Magnesiumoxyd.

5) Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes. Ein aliquoter Theil der ursprünglichen Lösung des Kalksteins in Salzsäure wird in der Siedhitze mit Baryumchloridlösung gefällt und der Baryumsulfatniederschlag wie üblich weiter behandelt. Die gefundene Menge ergiebt nach Multiplication mit 0,4206 den Schwefelsäure-, mit 0,5837 den Calciumsulfatgehalt.

6) Bestimmung des Gehaltes an Alkalien. Die Bestimmung der Alkalien geschieht in der salzsauren Kalksteinlösung nach Entfernung der fremden Stoffe, Eindampfen, Trocknen etc. nach bekanntem analytischen Verfahren, ist aber umständlich und zeitraubend; man führt sie kürzer und bequemer mit gebranntem Kalk aus und rechnet das Resultat auf den rohen Kalkstein um. Man erhitze einige Stücke des Kalksteins längere Zeit zwischen Holzkohlenfeuer zum Weissglühen, bürste nach dem Erkalten die anhängenden Kohlentheile ab und zerreibe die Stücke. Ein gewogenes Quantum des Pulvers wird mit destillirtem Wasser ausgekocht; das Filtrat wird zur Fällung von Calciumhydroxyd mit Ammoncarbonat versetzt, etwas abgedampft und von Neuem filtrirt. Man verdampft darauf zur Trockne unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt einige Tropfen Ammonoxalat hinzu, um die letzten Spuren des Kalkes zu entfernen, filtrirt, verdampft das Filtrat im gewogenen Porcellantiegel zur Trockne und wägt. Man erfährt

so die Summe der Alkalichloride (welche erforderlichenfalls durch Platinchlorid zu trennen sind) und rechnet auf ungebrannten Kalk um. (Da 56 Thle. Calciumoxyd 100 Thln. Calciumcarbonat entsprechen, so ist die hier gefundene Procentzahl mit 0,56 zu multipliciren, um die im angewandten Kalkstein vorhandene Menge der Alkalien zu finden.)

7) Bestimmung des Wassergehaltes. Dieser wird auf übliche Weise durch Trocknen bei 110° ermittelt.

Aetzkalk. Der Bestimmung unterliegen ausser Calciumoxyd die Mengen der schädlichen Beimischungen, namentlich von Gyps und Alkalien. Zur Untersuchung muss der ungelöschte Kalk in bohnengrosse Stücke zerkleinert werden.

1) Bestimmung des Calciumoxydgehaltes. Man bedient sich allgemein der Scheibler'schen Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Zuckerkalkes (Calciumsaccharat) in Wasser gründet; dieselbe führt rasch zum Ziele und ist für technische Zwecke hinreichend genau. 50 g Scheidekalk werden in einer Porcellanschale mit etwa 150 ccm Wasser zu Kalkbrei gelöscht. Nach dem Erkalten wird durch Wägung die Menge des zugesetzten Wassers ermittelt. Von dieser gut durchgerührten, möglichst gleichmässigen Kalkmilch wird ein bestimmtes Quantum (10 g) in einer Schale abgewogen, und mit destillirtem Wasser in einen 500 ccm-Kolben gespült. Man fügt hierauf 25 g zerriebene Raffinade und so viel Wasser hinzu, dass der Kolben zur Hälfte gefüllt ist. Unter öfterem Umschütteln lässt man 24 Stunden lang stehen, füllt dann mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt durch und filtrirt in ein trockenes Becherglas ab. Das Filtrat enthält den Aetzkalk der abgewogenen Breimenge als Zuckerkalk gelöst. 50 ccm der filtrirten Flüssigkeit werden auf Hinzugabe einiger Tropfen Lackmustinctur mit Normalschwefelsäure titrirt. Verbrauchte Cubikcentimeter Säure $\times$ 0,028 $= \times$ g Kalk [1]).

2) Bestimmung der übrigen Stoffe, welche häufig den Aetzkalk verunreinigen, namentlich Eisen-, Aluminium- und Magnesiumoxyd, sowie Calciumsulfat. Diese geschieht in der Weise, dass man nach Abscheidung des Siliciumdioxyds die Verfahren einschlägt, welche unter „Kalkstein" (S. 221) bereits angegeben sind. Zur Ermittelung des Gehaltes an Kieselsäure (Siliciumdioxyd) verfährt man so, dass eine

---

[1]) Bodenbender und Ihlée (Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie d. D. R., 1879, 714) fanden nach der Scheibler'schen Methode einen um 23 Proc. geringeren Aetzkalkgehalt, als die gewöhnlichen analytischen Methoden ergaben. Seyffart (Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie III, 233) hat die fragliche Methode einer erneuten Prüfung unterworfen, jedoch die Bodenbender und Ihlée'schen Angaben nicht bestätigt, vielmehr gezeigt, dass die Resultate genau ausfallen, sobald die von Scheibler angegebene Einwirkungszeit um 12 Stunden verlängert wird. Scheibler hatte anfangs nur eine Einwirkungsdauer von 12 Stunden angegeben; dieselbe muss also auf 24 Stunden, wie auch oben angeführt ist, ausgedehnt werden.

gewogene Menge (20 g) des wie oben dargestellten Kalkbreies mit Wasser verdünnt, in einer Porcellanschale mit Salzsäure übergossen und zur Trockne verdampft wird. Die trockene Masse wird mit Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser übergossen, filtrirt und ausgewaschen; der Rückstand wird nach dem Trocknen, Glühen und Wägen als Siliciumdioxyd (SiO_2) berechnet.

d) Knochenkohle. Die Knochenkohle wird in ausgedehntem Maassstabe zum Zweck der Saftfiltration angewandt. — Je nach dem zur Darstellung benutzten Rohmaterial schwankt die Zusammensetzung der noch nicht gebrauchten Knochenkohle zwischen folgenden Werthen:

Kohlenstoff	7,5	Proc.	bis	10,5	Proc.
Calciumcarbonat	6,0	„	„	8,0	„
Calciumsulfat	0,15	„	„	0,25	„
Calciumphosphat	75,0	„	„	80,0	„
Magnesiumphosphat	0,8	„	„	1,4	„
Alkalichloride	0,2	„	„	0,5	„
Silicate	0,5	„	„	0,8	„
Eisenoxydul	0,2	„	„	0,3	„
Schwefel- und Stickstoffverbindungen	0,5	„	„	1,4	„

Hierzu kommt der Feuchtigkeitsgehalt, sowie sandige, thonige und andere Verunreinigungen, welche dem unreinen Rohmaterial — den Knochen — entstammen. — Für die Untersuchung behufs Werthschätzung kommt in Betracht der Gehalt an Kohlenstoff, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Sand, Feuchtigkeit und mitunter auch an Phosphorsäure. Auf welche Punkte sich die Untersuchung der Kohle im Laufe des Betriebes erstreckt, siehe S. 159, 275.

Die zur Analyse verwendeten Proben der Knochenkohle müssen ihrer durchschnittlichen Güte entsprechen, zu einem feinen Pulver zerrieben und 1 bis 2 Stunden bei 110° C. getrocknet werden, da es üblich ist, die Zahlen der Analyse auf wasserfreie Substanz zu beziehen.

1) Bestimmung von Kohlenstoff und Sand (unlöslicher Rückstand). 10 g der fein zerriebenen getrockneten Kohle werden im Becherglase mit Wasser und dann mit ca. 50 ccm reiner Salzsäure übergossen, dabei ist das Gefäss, um Verspritzen zu vermeiden, mit einer Glasplatte möglichst bedeckt zu halten. Ist die Kohlendioxydentwickelung vorüber, so erwärmt man und kocht hierauf etwa 10 Minuten lang. Der verbleibende Rückstand wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt und durch Silbernitrat keine Fällung mehr bewirkt wird. Das Filter sammt Rückstand wird hierauf bei 110° getrocknet und nach Erlangung eines constanten Gewichts gewogen. Der Rückstand wird als Kohlenstoff + Unlösliches angegeben. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs verfährt man in der

Weise, dass man den Gesammtrückstand nebst Filter in einen gewogenen Platintiegel bringt und bei Luftzutritt so lange erhitzt, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand muss rein weiss oder etwas röthlich, nicht schwärzlich aussehen; er besteht nach Abzug der Filterasche aus Sand, Thon etc., aus der Differenz zwischen diesem und dem ersten Gewicht ergiebt sich der Gehalt an Kohlenstoff.

2) Bestimmung des Calciumsulfats. In einem Kolben durchfeuchtet man 25 g fein gepulverte Kohle mit Wasser und giebt dann ca. 100 ccm reine Salzsäure langsam hinzu. Nach Beendigung der Kohlendioxydentwickelung kocht man auf (10 bis 15 Minuten lang), filtrirt durch ein Faltenfilter in ein Becherglas und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden und fällt mit Baryumchlorid in bekannter Weise. Der Niederschlag von Baryumsulfat muss noch einmal mit dünner Salzsäure ausgekocht werden, um etwa mitgefälltes Calciumphosphat zu lösen. Nach Abzug der Filterasche erhält man durch Multiplication mit dem Factor 0,5837 die dem Baryumsulfat entsprechende Menge Calciumsulfat.

3) Bestimmung des Calciumcarbonats. *Uebersicht.* Dieselbe wird so ausgeführt, dass man die Kohlendioxydmenge feststellt und daraus durch Multiplication mit dem Factor 2,2727 den Gehalt an Calciumcarbonat berechnet.

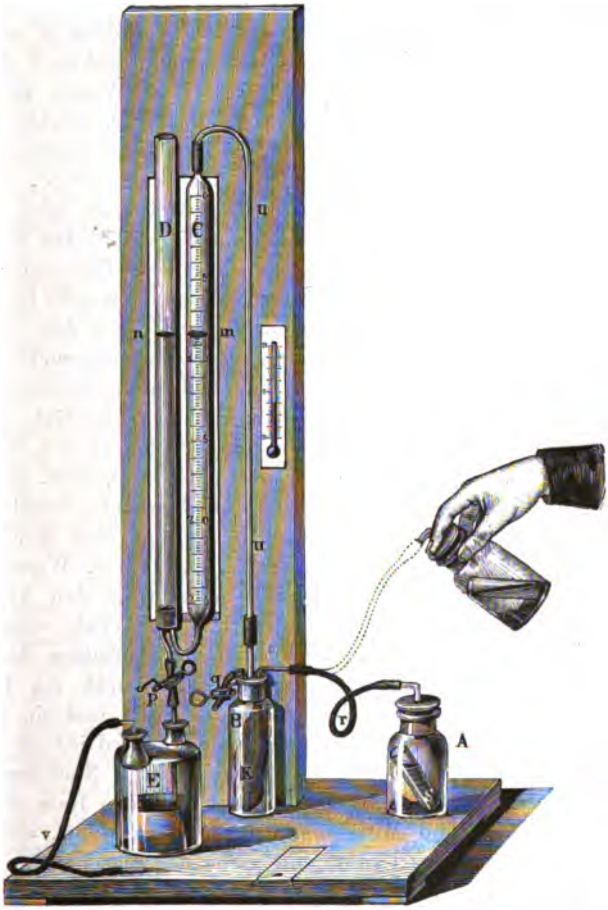
Die Bestimmung des Kohlendioxyds kann gewichtsanalytisch oder volumetrisch ausgeführt werden. Die gewichtsanalytischen Methoden, welche sich ausführlich in Fresenius' quantitativer Analyse (Braunschweig, 6. Auflage) beschrieben finden, sind von den maassanalytischen Bestimmungsweisen fast überall verdrängt worden. Namentlich ist der Scheibler'sche Apparat [1]) zur Bestimmung des Kohlendioxyds aus dem Volumen der geeignetste und verbreitetste.

Beschreibung des Scheibler'schen Apparates (Fig. 64). Flasche *A* ist das Kohlensäureentwickelungsgefäss, in welchem die fein geriebene Knochenkohle mit Salzsäure, die sich in dem Guttaperchacylinder *s* befindet, in Berührung gebracht wird. Sie ist durch einen Stöpsel verschlossen, in dessen einfache Durchbohrung eine Glasröhre eingekittet ist, welche durch einen Gummischlauch die Verbindung mit der in *B* befindlichen Gummiblase *K* herstellt. Das aus *A* austretende Kohlendioxyd strömt in die Gummiblase *K*. Die Flasche *B* ist dreifach tubulirt. Der eine Tubus enthält eine Glasröhre eingekittet in Verbindung mit dem Entwickelungsgefässe *A*, die Röhre selbst mündet luftdicht in die oben erwähnte Blase *K*; der zweite Tubus verbindet mittelst der Röhre *uu* die Flasche *B* mit der graduirten Röhre *C*; der dritte Tubus ist durch ein mit Quetsch-

[1]) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc., von Dr. C Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin 1862.

hahn versehenes Gummirohr verschlossen und dient dazu, erforderlichenfalls *B* mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung zu setzen. Die Gasmessröhre *C* bildet durch die untere Verbindung mit der Druckcontrolröhre *D* ein communicirendes Gefäss und ist in 25 Scheibler'sche Grade eingetheilt. (1 Scheibler'scher Grad = 4 ccm.) *D* ent-

Fig. 64.



hält am unteren Ende eine durch Quetschhahn *p* zu verschliessende Abflussröhre, welche bis auf den Boden der zweihalsigen Flasche *E* reicht; diese dient als Wasserbehälter. Durch *p* fliesst also das in *C* und *D* enthaltene Wasser nach *E* ab; man kann aber auch umgekehrt durch Einblasen von Luft mittelst des Kautschukschlauches *v* das in *E* vorhandene Wasser nach *C* und *D* treiben. — Das Füllen des Apparates mit Wasser geschieht in der Weise, dass man in *D* so lange destillirtes Wasser bei

geöffnetem Quetschhahn *p* einlaufen lässt, bis das Gefäss *E* nahezu damit gefüllt ist. Es ist das Auffüllen des Apparates nur einmal erforderlich, da die Flüssigkeit stets darin bleiben kann. — Zur Beobachtung der Temperatur während der Versuche befindet sich am Apparat ein Thermometer angebracht.

Ausführung der Kohlensäurebestimmung. Dieselbe geschieht in folgender Weise: Man füllt zunächst die beiden Röhren *C* und *D* mit Wasser bis zum Nullpunkte der Scala, indem man, während *A* offen ist, durch *v* kräftig Luft in die Flasche *E* bläst. Das Wasser steigt durch den geöffneten Quetschhahn *p* in die Röhren *C* und *D*, welche zu gleicher Höhe gefüllt werden. Man muss beim Füllen Sorge tragen, dass das Wasser nicht zu sehr über den Nullpunkt der Scala steige, namentlich nicht so hoch, dass es durch *u* nach *B* übertrete, da dann der ganze Apparat aus einander genommen werden müsste. Steht das Wasser über dem Nullpunkt der Scala, so öffnet man leise den Quetschhahn *p* und lässt so viel Wasser nach *E* ab, bis der Nullpunkt erreicht ist.

Man wägt nun von der getrockneten und ganz fein zerriebenen Knochenkohle das dem Apparate beigegebene Normalgewicht (1,7 g) ab und bringt dasselbe ohne Verlust in das vollständig trockene Gasentwickelungsgefäss *A*. Hierauf wird das Guttaperchagefäss (oder auch Glasröhrchen) *s* mit der Vorsicht, dass kein Tropfen an den Wandungen herunterläuft, mit 10 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gefüllt und dann mittelst einer Pincette aufrecht an die Glaswand gelehnt in *A* hineingesetzt. (Als anzuwendende Salzsäure genügt eine Mischung von 2 Vol. gewöhnlicher Handelssäure [20° Bé.] mit 1 Vol. Wasser, welche annähernd ein spec. Gew. von 1,12 hat.) Man bringt den Apparat nun durch Aufsetzen des gut schliessenden und mit Talg eingeriebenen Stöpsels mit *A* in Verbindung. Die durch das Aufsetzen des Stöpsels verursachte Pression der eingeschlossenen Luft bewirkt ein Fallen des Wasserstandes in *C* unter den Nullpunkt der Scala und ein Steigen in *D*; durch einmaliges Oeffnen des Quetschhahns *q* wird jedoch leicht der vorher normale Stand wieder auf Null gebracht. Nachdem nun der Apparat in dieser Weise eingestellt ist, fasst man den Hals der Flasche *A* mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, während der Zeigefinger auf dem Stöpsel ruht, und giebt der Flasche eine derartige Neigung (s. d. Fig. 64), dass die in *s* befindliche Salzsäure ausfliessen kann. Die Zersetzung der Knochenkohle beginnt nnter Freiwerdung von Kohlendioxyd sofort. Die Kautschukblase *K* bläht sich auf, die dadurch ausgetriebene Luft (proportional der Kohlendioxydmenge) verdrängt das Wasser in *C* und lässt dasselbe entsprechend in *D* steigen. Während nun mit der rechten Hand durch leises Schütteln der Inhalt von *A* in fortwährender Bewegung erhalten wird, um die ausgegossene Salzsäure in allseitige Berührung mit der zerriebenen Knochenkohle zu bringen, lässt man mittelst der linken Hand durch vorsichtiges Oeffnen

des Quetschhahnes *p* stets so viel Wasser nach *E* abfliessen, wie nöthig ist, um das Wasser in beiden Röhren (in *D* und *C*) in gleicher Höhe zu halten.

Das Schütteln des Gefässes *A*, sowie das Ablassen des Wassers aus *C* und *D* durch *p* wird so lange fortgesetzt, als noch Kohlendioxydentwickelung, also ein Sinken des Wasserstandes in *C*, bemerkbar ist. Der Versuch ist erst dann als beendet anzusehen, wenn der Wasserstand nach Verlauf einiger Secunden sich nicht mehr ändert.

Hat man die Flüssigkeiten in beiden Röhren durch vorsichtiges Oeffnen von *p* ins Gleichgewicht gebracht, so liest man den Stand an der Scala, sowie auch die Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen, ab. Wohl zu beachten hat man, dass bei Ausführung des Versuches jede Erwärmung der Gefässe mit den Händen zu vermeiden ist.

Das beobachtete Volumen ist nicht genau der Menge des entwickelten Gases gleich; ein Theil des letzteren ist von der Salzsäure absorbirt. Nach Scheibler, welcher diese Menge durch Versuche festgestellt hat, sind dem abgelesenen Volumen $0{,}2^0 = 0{,}8$ ccm hinzuzuaddiren. — Auch hat dieser verdiente Forscher eine Tabelle (I) (S. 228) entworfen, welche das Gewicht des abgelesenen Volumens Kohlendioxyd bei der betreffenden Temperatur angiebt und daraus durch Multiplication mit dem Factor 2,2727 den procentischen Gehalt an Calciumcarbonat zu berechnen erlaubt. — Um diese Rechnung abzukürzen, ist eine andere Tabelle (II) (S. 229) aufgestellt, welche direct neben dem gefundenen Volumen CO_2 den Procentgehalt an Calciumcarbonat (bei der jeweiligen Beobachtungstemperatur) abzulesen gestattet. Bei dieser ist die Correction von 0,2 (0,8 ccm) nicht anzubringen, weil dieselbe bereits bei der Berechnung berücksichtigt ist.

Der Apparat selbst muss an einem Orte aufgestellt werden, dessen Temperatur eine möglichst beständige ist; auf alle Fälle ist derselbe vor plötzlichen Temperaturveränderungen während des Versuches zu schützen.

Enthält die Knochenkohle Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd, wie bei frisch geglühten, wiederbelebten Kohlen vorkommt, so befeuchtet man die Probe vorher in einem Porcellanschälchen mit 12 bis 20 Tropfen einer Lösung von Ammoniumcarbonat, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker, doch keineswegs zum Glühen, und bringt dann den Inhalt des Schälchens ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus; in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen.

Ist die Knochenkohle durch Calciumsulfid verunreinigt (bei der Zersetzung mit Säuren an dem üblen Geruch erkennbar), so wird das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas als Kohlendioxyd mitbestimmt und lässt den Gehalt an Calciumcarbonat somit zu hoch ausfallen. Dieser Fehler wird aber in der Grosspraxis meistens vernachlässigt. Man hat zwar versucht, denselben dadurch zu vermeiden, dass man die Knochenkohle mit einer, Kupfervitriol enthaltenden, Salzsäure zersetzte, ja Fahl-

Tabelle I.

Berechnung des Gewichtes des Kohlendioxyds aus dem Volum desselben (nach Scheibler).

Abgelesenes um 0,8 ccm vergrössertes Volum	Gewicht des Kohlendioxyds (in Grammen) bei 760 mm Druck und den Temperaturen (nach Cels.):												
	14° g	15° g	16° g	17° g	18° g	19° g	20° g	21° g	22° g	23° g	24° g	25° g	26° g
1	0,007412	0,007378	0,007344	0,007310	0,007275	0,007241	0,007206	0,007170	0,007134	0,007098	0,007062	0,007025	0,006987
2	0,014824	0,014756	0,014688	0,014620	0,014551	0,014481	0,014411	0,014310	0,014269	0,014196	0,014123	0,014050	0,013975
3	0,022236	0,022134	0,022032	0,021930	0,021826	0,021722	0,021617	0,021510	0,021403	0,021295	0,021185	0,021074	0,020962
4	0,029648	0,029513	0,029377	0,029240	0,029102	0,028962	0,028822	0,028680	0,028537	0,028393	0,028247	0,028099	0,027950
5	0,037060	0,036891	0,036721	0,036549	0,036377	0,036203	0,036028	0,035851	0,035672	0,035491	0,035309	0,035124	0,034937
6	0,044472	0,044269	0,044065	0,043859	0,043652	0,043444	0,043233	0,043021	0,042806	0,042589	0,042370	0,042149	0,041924
7	0,051884	0,051647	0,051409	0,051169	0,050928	0,050684	0,050439	0,050191	0,049941	0,049688	0,049432	0,049173	0,048912
8	0,059295	0,059025	0,058753	0,058479	0,058203	0,057925	0,057644	0,057361	0,057075	0,056786	0,056494	0,056198	0,055899
9	0,066707	0,066403	0,066097	0,065789	0,065478	0,065165	0,064850	0,064531	0,064209	0,063884	0,063555	0,063223	0,062886
10	0,074119	0,073781	0,073441	0,073099	0,072754	0,072406	0,072055	0,071701	0,071344	0,070982	0,070617	0,070248	0,069874
20	0,148239	0,147563	0,146883	0,146198	0,145508	0,144812	0,144110	0,143402	0,142687	0,141965	0,141234	0,140495	0,139748

Scheibler'sche Grade (1° Scheibler = 4 ccm)

Tabelle II.

Procentische Bestimmung des Calciumcarbonats in der Knochenkohle, aus dem Volum des Kohlendioxyds nach Scheibler.

Abgelesenes Volum Grad (nach Scheibler)	Bei den Temperaturen (nach Cels.):													
	12^0	13^0	14^0	15^0	16^0	17^0	18^0	19^0	20^0	21^0	22^0	23^0	24^0	25^0
1	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,75
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1,79	1,79	1,78	1,77
3	2,95	2,94	2,92	2,91	2,90	2,89	2,87	2,86	2,85	2,83	2,82	2,80	2,79	2,77
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87	3,85	3,83	3,81	3,79	3,77
5	5,07	5,05	5,03	5,00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89	4,86	4,84	4,81	4,79	4,76
6	6,11	6,09	6,06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5,89	5,86	5,83	5,81	5,78	5,75
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89	6,86	6,82	6,79	6,75	6,72
8	8,17	8,14	8,11	8,07	8,03	8,00	7,96	7,92	7,88	7,84	7,80	7,76	7,72	7,68
9	9,19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8,90	8,86	8,82	8,77	8,73	8,68	8,64
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9,93	9,88	9,83	9,79	9,73	9,68	9,63	9,58
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10,84	10,79	10,74	10,68	10,63	10,57	10,52
12	12,20	12,15	12,09	12,03	11,98	11,92	11,87	11,81	11,75	11,69	11,64	11,58	11,52	11,46
13	13,20	13,14	13,08	13,02	12,36	12,90	12,84	12,78	12,72	12,65	12,59	12,53	12,46	12,40
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68	13,61	13,54	13,48	13,41	13,34
15	15,20	15,13	15,06	14,97	14,92	14,85	14,78	14,71	14,64	14,57	14,50	14,42	14,35	14,27
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15,76	15,68	15,61	15,53	15,45	15,37	15,29	15,21
17	17,20	17,12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,66	16,57	16,49	16,41	16,32	16,24	16,15
18	18,20	18,12	18,03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53	17,45	17,36	17,27	17,18	17,09
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18,50	18,40	18,31	18,22	18,13	18,03
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19,65	19,55	19,46	19,36	19,27	19,17	19,07	18,97
21	21,20	21,10	21,01	20,91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42	20,32	20,22	20,12	20,01	19,91
22	22,20	22,10	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85
23	23,20	23,09	22,99	22,88	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35	22,24	22,13	22,02	21,90	21,79
24	24,20	24,09	23,98	23,87	23,76	23,65	23,54	23,43	23,31	23,20	23,08	22,97	22,85	22,73
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24,51	24,39	24,28	24,16	24,04	23,91	23,79	23,67

berg [1]) hat sogar eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Calciumsulfids vorgeschlagen, dieselbe hat jedoch in der Technik keinen Eingang gefunden.

4) Bestimmung des Wassergehaltes. Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Trocknung der fein zerriebenen Kohle bei 110°.

Die Wägung ist nach dem Trocknen in einem geschlossenen Gefäss möglichst schnell vorzunehmen, da die Kohle stark hygroskopisch ist.

5) Bestimmung der Phosphorsäure. Die Bestimmung der Phosphorsäure in der Knochenkohle ist meistens nicht Gegenstand der Untersuchung; doch sollte man ihre Menge ebenfalls feststellen, um zu erfahren, ob sich der gefundene Gehalt in Mittelwerthen bewegt. Es ist in neuerer Zeit wiederholt vorgekommen, dass die Kohle mit Steinkohle (verkokt) verfälscht worden ist, welche schwer von der Knochenkohle zu unterscheiden ist [2]). Die Verfälschung lässt sich nur durch Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes nachweisen. Bezüglich der Ausführung der Phosphorsäurebestimmung müssen wir auf das Capitel „Düngerfabrikation" dieses Werkes verweisen.

6) Bestimmung der organischen Stoffe, sowie Entfärbungskraft der Kohle siehe unter „Betrieb", bei Knochenkohlewiederbelebung (S. 275 ff.).

7) Bestimmung des specifischen Gewichts. Das specifische Gewicht bestimmt man durch Wägung der Kohle in einem Zwei-Decilitergefäss und Division des Gewichts durch 200. Von einer genauen Bestimmung kann hierbei zwar keine Rede sein, doch genügen diese praktischen leicht ausführbaren Ermittelungen. Die Kohle ist um so dichter, unporöser und deshalb um so schlechter, je höher ihr specifisches Gewicht ist.

e) Kies. Wird anstatt über Knochenkohle über Kies filtrirt, so ist dieser ebenfalls als Hülfsrohstoff zu betrachten. Eine chemische Untersuchung findet nur bezüglich des Gehaltes an in Wasser löslichen Verbindungen statt. Am vortheilhaftesten ist scharfkörniger Flusskies, welcher frei ist von thonigen und erdigen Bestandtheilen.

f) Salzsäure. Die Untersuchung derselben beschränkt sich in den meisten Fällen auf eine Controlirung des specifischen Gewichts mittelst des Beaumé'schen Aräometers. Handelsüblich ist eine Säure von 20° Bé. — Anzurathen ist eine qualitative Prüfung auf Arsen (mit Schwefelwasserstoff) sowie eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure. Der Gehalt an letzterer darf 0,1 Proc. nicht übersteigen.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. X, p. 329.

[2]) So fand Hulwa (Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1879, 71) bei einer Kohle, welche 14 Proc. Kohlenstoff enthielt, dass die Verfälschung 10,5 Proc. betrug.

g) Schwefelsäure. Dieselbe ist nur insofern zu erwähnen, als sie zur Aufschliessung der Knochenkohleabfälle benutzt wird. Bezüglich ihrer Untersuchung verweisen wir auf Abschnitt Handelsdünger dieses Werkes.

h) Aetznatron und Soda. Für die Zwecke der Zuckerfabrikation wird man möglichst reine Producte, hochprocentige Waare anwenden, welche thunlichst frei von fremden Stoffen ist.

Die Untersuchung des Aetznatrons sowohl wie der Soda beschränkt sich auf eine maassanalytische Feststellung des Gehaltes an Natriumhydroxyd, bezw. an Natriumcarbonat; über die Ausführung der Bestimmung ist unter den betreffenden Abschnitten dieses Buches nachzusehen.

i) Schwefel, bezw. **Schwefligsäure.** Man verwendet gewöhnlich sicilianischen Stangenschwefel, welcher qualitativ auf Arsen, quantitativ auf seinen Gehalt an Wasser und Asche untersucht werden muss. Hinsichtlich der üblichen Methoden dieser Untersuchungen findet sich Näheres in Abschnitt „Englische Schwefelsäure". — Eine Prüfung der von den chemischen Fabriken gelieferten flüssigen Schwefligsäure findet nur bezüglich ihrer Concentration, welche 10° Bé. betragen soll, statt.

k) Strontianit. Seitdem die Melassenzuckerung mittelst Strontianit so grosse Ausdehnung erlangt hat, ist die Untersuchung dieses Materials, welches der Hauptmenge nach (70 bis 90 Proc.) aus Strontiumcarbonat ($SrCO_3$) besteht[1]), häufig Aufgabe der Zuckerfabriks-Laboratorien. Die Untersuchung ist auf folgende Punkte auszudehnen: Bestimmung des Wassers, des in Säuren unlöslichen Rückstandes, des Eisen- und Aluminiumoxyds, des Strontium- und des Calciumcarbonats.

α) Wasserbestimmung. 10 g des sorgfältig gemischten und fein gepulverten Durchschnittsmusters werden zwei bis drei Stunden bei 110° getrocknet.

β) Unlöslicher Rückstand. 10 g der gut getrockneten Probe werden in einem Becherglase oder in einer tiefen Porcellanschale mit 100 ccm Wasser und darauf langsam mit 50 ccm reiner concentrirter Salpetersäure übergossen; Verspritzen ist durch Bedeckthalten des Gefässes zu vermeiden. Nach beendigter Kohlendioxydentwickelung erhitzt

---

[1]) Die mittlere Zusammensetzung des Strontianits, wie ihn die Gruben als „Stückerz" an die Fabriken liefern, ist wie folgt gefunden worden:

Strontiumcarbonat	84,0	Proc.
Calciumcarbonat	11,5	„
In Säure Unlösliches . . .	3,5	„
Eisenoxyd und Thonerde . .	1,0	„
	100,0	Proc.

man die Flüssigkeit einige Minuten lang zum Kochen, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Das Filtrat vereinigt man mit dem Waschwasser in einem 500 ccm-Kolben, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und mischt.

γ) *Eisenoxyd* und *Thonerde.* In 100 ccm (= 2 g Substanz) der unter b) erhaltenen Lösung bestimmt man mittelst Ammoniak nach den üblichen analytischen Methoden (siehe auch bei Kalkstein, S. 221) den Gehalt an Eisen- und an Aluminiumoxyd.

δ) *Strontiumcarbonat.* Das Filtrat nebst Waschwässern von der Eisenoxyd- und Thonerdebestimmung (γ) wird heiss mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis bei weiterer Zugabe eine Fällung nicht mehr eintritt. Der schwarze Niederschlag enthält das vorhandene Strontium und Calcium in Form der Carbonate; derselbe wird auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Darauf spritzt man den Niederschlag ohne Verlust nach Durchstossen des Filters in eine Porcellanschale, löst denselben in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, trocknet den Rückstand bei 110° im Trockenschrank und lässt dann im Exsiccator erkalten. Der weisse krystallinische Rückstand, bestehend aus Calcium- und Strontiumnitrat, wird mit 25 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether übergossen, nachdem man die Krystallkruste mit dem Pistill eines Mörsers etwas zerdrückt und 12 Stunden lang sich selbst überlassen hat. Nach dieser Zeit ist das Calciumnitrat gelöst, während Strontiumnitrat zurückbleibt; man filtrirt und wäscht so lange mit einer Aether-Alkoholmischung aus, bis ein Tropfen des Filtrats durch Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wird. (Das Filtrat dient zur Kalkbestimmung.)

Das auf diese Weise erhaltene Strontiumnitrat wird auf einem gewogenen Teller gesammelt, getrocknet und als $Sr(NO_3)_2$ gewogen. Durch Multiplication mit dem Factor 0,6971 erhält man die entsprechende Menge Strontiumcarbonat. Man kann das Strontium auch in Form von Sulfat zur Wägung bringen. Zu dem Ende löst man das vom Calciumnitrat getrennte Strontiumnitrat in heissem Wasser, fügt der Lösung verdünnte Schwefelsäure und ein gleiches Volumen Alkohol hinzu. Das ausgeschiedene Strontiumsulfat wird filtrirt, getrocknet, geglüht und als $SrSO_4$ gewogen. Multiplication der gefundenen Menge mit dem Factor 0,8036 ergiebt den Strontiumcarbonatgehalt.

ε) *Calciumcarbonat.* Zu dem in der Aether-Alkoholmischung gelösten Calciumnitrat fügt man ca. 30 ccm Wasser, verdunstet den Aether durch Einstellen der Lösung in ein warmes Wasserbad und fügt darauf verdünnte Schwefelsäure und noch etwas Alkohol hinzu. Das Calciumsulfat hat sich nach zwei Stunden vollständig abgeschieden. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol aus, trocknet, glüht und wägt. Aus der gefundenen Sulfatmenge findet man durch Multiplication mit 0,7350 den Gehalt an Calciumcarbonat.

Betrieb. Saftgewinnung. *Uebersicht.* Um eine Controle nicht nur der Saftgewinnung, sondern zugleich des ganzen Betriebes zu haben, ist es nöthig, diejenige Menge Zucker bestimmen zu können, welche in Form von Rohstoff in die Fabrik eingeführt wird. In erster Linie handelt es sich darum, den absoluten Zuckergehalt der Rübe, in zweiter Linie die Qualität des Rübensaftes kennen zu lernen.

Probenahme und Vorbereitung. Der Probenahme ist die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Bei jeder Art der Saftgewinnung soll dieselbe so erfolgen, dass von den gewaschenen und zur Verarbeitung gelangenden Rüben in bestimmten Zeiträumen Rüben zur Untersuchung entnommen werden.

Die Zerkleinerung derselben erfolgt auf einer Reibemaschine (Stammer's Rüben- und Schnitzelmühle), die an irgend eine Transmission angekuppelt ist. Ist eine solche Maschine nicht vorhanden, so müssen die Rüben durch zwei auf einander senkrecht stehende Längsschnitte geviertheilt und von jeder Rübe je ein Viertel auf einem gewöhnlichen Reibeisen zerrieben werden. Bedient sich die Fabrik eines Saftgewinnungsverfahrens, bei welchem Reiben zur Zerkleinerung angewandt werden, so kann man die Versuchsrüben ohne vorherige Zertheilung reiben — natürlich ohne Wasserzulauf zur Reibe — und vom gut durchmischten Reibsel Proben nehmen. Wird das Diffusionsverfahren angewandt, so entnimmt man die Proben der Schnitzelmaschine, zerkleinert dieselben in einer Fleischhackmaschine und mischt den Brei durch einander. Es ist gerathen, nach je sechs Stunden eine Untersuchung zu machen, da sonst das Rübenmaterial zu sehr anwachsen und damit die Schwierigkeit, ein richtiges Durchschnittsmuster zu erlangen, verknüpft sein würde. Zweckmässig ist es, nach je einer Viertelstunde eine Rübe zu nehmen.

Absoluter Zuckergehalt. Diesen zu ermitteln sind die Methoden, den Rübenbrei mit Alkohol zu extrahiren, empfehlenswerth. Die Methoden nebst zugehörigen Apparaten sind bei Rohstoff (Seite 206 ff.) beschrieben worden.

Qualität des Saftes (Zuckergehalt). Uebersicht. Hierbei ist in folgender Weise zu verfahren:

Der sorgfältig zerkleinerte Rübenbrei, welcher grobe Stücke und Schwarten nicht enthalten darf, wird in trockne Leinwand geschlagen und in einer kräftig wirkenden Spindelpresse gut abgepresst. Es ist nöthig, sich bei dem Auspressen stets des gleichen Druckes zu bedienen, damit die gewonnenen Resultate Vergleichsmomente unter einander darbieten; denn bei Anwendung eines schwächeren oder stärkeren Druckes schwankt die Menge sowie der Zuckergehalt des gewonnenen Saftes. Zum Zwecke des Auspressens sind verschiedene Pressen construirt worden [1]). Eine nach Angaben von Jani-Edderitz construirte Presse,

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe II, 227.

sehr solide in der Form, welche zu gleicher Zeit Spindel- und hydraulische Presse ist, fertigt die Prinz Carlshütte bei Rothenburg a. d. Saale für den Preis von 150 Mark an. Diese Presse, welche wir sehr empfehlen können, ist mit Manometer versehen, an welchem der jemalige Druck, unter dem die Pressung stattfindet, abzulesen ist; sie gestattet einen Druck bis 300 Atm. auf den Quadratzoll. Eine vielfach in den Laboratorien der Zuckerfabriken angewendete Presse ist die von Geschwindt in Karlsruhe angefertigte[1]). Es ist dies ebenfalls eine Spindel- und hydraulische Presse, und weicht in Form und Ausführung wenig von der Jani'schen ab.

Wir wollen noch erwähnen, dass in vielen Diffusionsfabriken zur Saftgewinnung die Schnitzel nicht mit einer Hackmaschine zerkleinert werden, sondern dass man daselbst die Schnitzel unzerkleinert abpresst. Fein zerkleinerte Schnitzel ergeben meistens höhere Resultate als nicht zerkleinerte. Wirklich stichhaltige Gründe für die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung sind zur Zeit nicht bekannt, deshalb ist es eine noch offene Frage, ob vortheilhafter zerkleinerte oder „ganze" Schnitzel zur Saftgewinnung anzuwenden sind. Die Differenzen, welche bei Controlversuchen bei schwacher Pressung bedeutend sind, verschwinden mitunter bei Pressungen unter sehr hohem Druck. Im Allgemeinen möchten wir uns hierin der Ansicht Stammer's anschliessen, dass diejenige Zerkleinerung zu wählen ist, welche den meisten Saft durch Pressung zu gewinnen gestattet und so den gegebenen Verhältnissen am nächsten kommt. Ganze Schnitzel ergeben beim Pressen höchstens 50 Proc., in der Hackmaschine zerkleinerte Schnitzel gegen 80 Proc. und in der Stammer'schen Schnitzelmühle zerkleinerte Schnitzel („geschliffener Brei") circa 90 bis 93 Proc. Presssaft.

Nach dem Abpressen wird der Saft gut durchgerührt und gemischt, durch ein grobes Tuch oder durch ein Messingsieb filtrirt und von Luftblasen möglichst befreit. Man ermittelt hierauf die Dichte des Saftes nach vorheriger Einstellung auf die Normaltemperatur mittelst einer genauen und geprüften Spindel (Saccharimeter Brix-Balling). Da die Spindeln vielfach ungenau sind, so bestimmt man auch öfter das specifische Gewicht des Saftes mittelst Pyknometer, directer Wägung im 100 ccm-Kölbchen oder mittelst der Mohr-Westphal'schen Wage und rechnet nach den Tabellen in Saccharimetergrade um. Die Saccharimeterangabe entspricht dem scheinbaren Trockensubstanzgehalt des Saftes, da ausser Zucker auch noch andere Stoffe in demselben gelöst sind.

1) Gewichtsmethode. Die Ermittelung des Zuckergehaltes im Safte erfolgt am einfachsten der Art, dass 26,048 g des Rübensaftes mit 1 bis 2 ccm concentrirter Bleiessiglösung im 100 ccm-Kölbchen versetzt werden und dass hierauf bis zur Marke mit Wasser angefüllt, filtrirt und

---

[1]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustr. des D. R. 30, 1051 und Stammer, Jahresbericht 1880, S. 272 und 1882, S. 254.

polarisirt wird. Die am Polarimeter abgelesenen Grade geben sofort Gewichtsprocente Zucker an. Diese Methode setzt selbstverständlich genaues Wägen und genaue und richtige Polarisation voraus. Um den Fehler, welcher durch nicht ganz genaues Polarisiren entstehen könnte, etwas zu mindern, empfiehlt es sich, anstatt 26,048 g ein Multiplum des Normalquantums, also 2 × 26,048 g oder 3 × 26,048 g Rübensaft abzuwägen, in angegebener Weise zu behandeln und der Polarisation zu unterwerfen. Das am Polarimeter abgelesene Resultat wird in diesem Fall durch 2 event. 3 dividirt. (Ueber die Polarisationsoperationen siehe Seite 175 ff.)

2) Maassmethode. Dieselbe ist in der Praxis fast allgemein in Gebrauch. Man bringt den Saft in ein Kölbchen, welches mit zwei Marken versehen ist. Die eine Marke zeigt einen Inhalt von genau 100 ccm, die andere von 110 ccm an. (Es genügen auch Kolben von 50 und 55 ccm Inhalt.) Durch Eingiessen und Umschütteln von etwas Rübensaft reinigt man die Kölbchen, wenn dieselben nicht ganz trocken sein sollten, bringt dann von Neuem Saft hinein und füllt genau bis zur 100 ccm-Marke auf. Luftblasen beseitigt man mit wenig Aether, Flüssigkeit, welche an den Wandungen etwa haften sollte, mit Filtrirpapier. Man fügt hierauf genau bis zur 110 ccm-Marke Bleiessig hinzu, dessen Menge dann also 10 ccm = $^1/_{10}$ der Flüssigkeitsmenge beträgt; die Zuckerlösung ist also um $^1/_{10}$ verdünnt worden. (Es ist nicht nöthig, gerade 10 ccm Bleiessig anzuwenden; man nimmt meistens nur 2 ccm, füllt dann aber mit Wasser bis zur Marke auf.) Der Kolbeninhalt wird durchgeschüttelt, filtrirt, nachdem das Gemisch 10 bis 15 Minuten gestanden hat, und polarisirt. Die am Polarimeter abgelesenen Grade werden wegen der vorgenommenen Verdünnung um $^1/_{10}$ vermehrt und mit dem Factor 0,26048 multiplicirt. Das erhaltene Resultat ergiebt den Zuckergehalt in 100 ccm Rübensaft, also Volumprocente.

$$100 : 26{,}048 = P : x;\ x = \frac{26{,}048}{100} \cdot P \text{ oder } x = 0{,}26048 \,.\, P.$$

Um die Volumprocente in Gewichtsprocente überzuführen, muss man das Gewicht von 100 ccm Rübensaft kennen, welches ja leicht aus dem specifischen Gewicht des Saftes zu erfahren ist (specif. Gew. × 100); die gefundenen Volumprocente sind deshalb durch das specifische Gewicht des Saftes zu dividiren. Als allgemeine Formel (für die Ermittelung der Gewichtsprocente Zucker nach der Maassmethode) ergiebt sich deshalb

$$x = \frac{P \times 26{,}048}{100 \times \text{specif. Gew.}}.$$

(Wir wollen noch hervorheben, dass sich der Factor 0,26048 nur auf das Polarimeter Ventzke-Scheibler bezieht; wird ein anderes Instrument benutzt, dessen Scala ein anderes Normalgewicht zu Grunde liegt, so ändert sich auch dieser Factor; derselbe wäre z. B. für das

Soleil-Duboscq'sche Polarimeter 0,16; siehe Ausführlicheres bei der Beschreibung der Polarisationsapparate. S. 175 ff.)

Die Maassmethode setzt, wie angeführt, die Kenntniss der Saftdichte voraus, welche mit der Spindel ermittelt wird und verlangt dann noch eine umständliche Rechnung. Um letztere zu ersparen, hat man Hülfstabellen entworfen, die gestatten, aus den Ablesungen der Polarisationsinstrumente sofort den Gewichtsprocentgehalt der Säfte zu finden. Eine solche Tabelle hatte zuerst Ventzke aufgestellt; dieselbe leidet jedoch an vielfachen Fehlern, weil sie ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht des Saftes berechnet ist, findet aber trotzdem in der Praxis noch Anwendung. Eine neue verbesserte Tabelle, welche für tägliche Saftuntersuchungen bequem zu benutzen ist, hat Oswald entworfen. Dieselbe ist sehr umfangreich, da alle Zehntelprocente der Spindel berücksichtigt sind; sie findet sich vollständig in Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Braunschweig 1874, S. 85. In seinem Kalender für Zuckerfabrikation (Berlin, Wiegandt, Hempel und Parey 1880, IV) hat Stammer die Tabelle dadurch gekürzt, dass er sie unter Weglassung der Zehntelprocente der Saftdichten in brauchbarer Form mittheilt, nach welchem Muster wir dieselbe a. S. 237 u. 238 wiedergeben. Es ist gleichgültig, ob die Correctur für den Bleiessig (die Vermehrung um $^1/_{10}$) vor der Berechnung oder nach der Berechnung nach der Tabelle angebracht wird.

Der Vollständigkeit halber fügen wir auch noch auf Seite 239 ff. die Tabellen bei, welche sich auf das Mitscherlich'sche und auf das Dubosq'sche Instrument beziehen. Bei allen diesen Tabellen ist das variable Drehungsvermögen der Saccharose (Tollens und Schmitz, siehe oben) nicht berücksichtigt worden; die durch dasselbe hervorgerufene Differenz ist zwar so gering, dass sie für die Praxis unberücksichtigt gelassen werden könnte, aber trotzdem trägt man neuerdings in der Praxis diesem Umstande Rechnung und benutzt vielfach die von Schmitz aufgestellte Tabelle, welche wir auf S. 243 ff. ebenfalls mittheilen, bemerken jedoch dabei, dass dieselbe nur für das Scheibler-Soleil-Ventzke'sche Polarimeter gültig ist.

Oswald's Tafel zum Gebrauche beim Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Polarisationsinstrumente, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

Vereinfacht durch Beschränkung auf ganze und halbe Procente.

(Ohne Bleiessig,)

Polarisationsgrade	Saftdichte in Procenten Brix-Balling.									
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
1	0,260	0,260	0,259	0,259	0,258	0,258	0,257	0,257	0,256	0,256
2	0,521	0,520	0,519	0,518	0,517	0,516	0,515	0,514	0,513	0,512
3	0,781	0,780	0,778	0,777	0,775	0,774	0,772	0,771	0,769	0,768
4	1,042	1,040	1,038	1,036	1,034	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
5	1,302	1,300	1,297	1,295	1,292	1,290	1,287	1,285	1,282	1,280
6	1,563	1,560	1,557	1,554	1,551	1,548	1,545	1,542	1,539	1,536
7	1,823	1,820	1,816	1,813	1,809	1,806	1,802	1,799	1,795	1,792
8	2,084	2,080	2,076	2,072	2,068	2,064	2,060	2,056	2,052	2,048
9	2,344	2,340	2,335	2,331	2,326	2,322	2,317	2,317	2,308	2,304
10	2,605	2,600	2,595	2,590	2,585	2,580	2,575	2,575	2,565	2,559
	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
1	0,255	0,255	0,254	0,254	0,253	0,253	0,252	0,252	0,251	0,251
2	0,511	0,510	0,509	0,508	0,507	0,506	0,505	0,504	0,503	0,502
3	0,766	0,765	0,763	0,762	0,760	0,759	0,757	0,756	0,754	0,753
4	1,022	1,020	1,018	1,016	1,014	1,012	1,010	1,008	1,006	1,004
5	1,277	1,275	1,272	1,270	1,267	1,265	1,262	1,260	1,257	1,255
6	1,533	1,530	1,527	1,524	1,521	1,518	1,515	1,512	1,509	1,506
7	1,788	1,785	1,781	1,778	1,774	1,771	1,767	1,763	1,760	1,757
8	2,044	2,040	2,036	2,032	2,027	2,023	2,019	2,015	2,011	2,007
9	2,299	2,295	2,290	2,285	2,281	2,276	2,272	2,267	2,263	2,258
10	2,554	2,549	2,544	2,539	2,534	2,529	2,524	2,519	2,514	2,509
	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5
1	0,250	0,250	0,249	0,249	0,248	0,248	0,247	0,247	0,246	0,246
2	0,501	0,500	0,499	0,498	0,497	0,496	0,495	0,494	0,493	0,492
3	0,751	0,750	0,748	0,747	0,745	0,744	0,742	0,741	0,739	0,738
4	1,002	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,988	0,986	0,984
5	1,252	1,250	1,247	1,245	1,242	1,240	1,237	1,235	1,232	1,230
6	1,503	1,500	1,497	1,494	1,491	1,488	1,484	1,482	1,479	1,476
7	1,753	1,750	1,746	1,743	1,739	1,735	1,732	1,728	1,725	1,722
8	2,003	1,999	1,995	1,991	1,987	1,983	1,979	1,975	1,971	1,967
9	2,254	2,249	2,245	2,240	2,236	2,231	2,227	2,222	2,218	2,213
10	2,504	2,499	2,494	2,489	2,484	2,479	2,474	2,469	2,464	2,459

Polarisationsgrade	Saftdichte in Procenten Brix-Balling.									
	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5
1	0,245	0,245	0,244	0,244	0,243	0,243	0,242	0,242	0,241	0,241
2	0,491	0,490	0,489	0,488	0,487	0,486	0,485	0,484	0,483	0,482
3	0,736	0,735	0,733	0,732	0,730	0,729	0,727	0,726	0,724	0,723
4	0,982	0,980	0,978	0,976	0,974	0,972	0,970	0,968	0,966	0,964
5	1,227	1,225	1,222	1,220	1,217	1,215	1,212	1,210	1,207	1,205
6	1,473	1,470	1,467	1,464	1,461	1,458	1,455	1,452	1,449	1,446
7	1,718	1,714	1,711	1,708	1,704	1,701	1,697	1,694	1,690	1,687
8	1,963	1,959	1,955	1,951	1,948	1,944	1,940	1,936	1,932	1,928
9	2,209	2,204	2,200	2,195	2,191	2,186	2,182	2,178	2,173	2,169
10	2,454	2,449	2,444	2,439	2,434	2,429	2,424	2,420	2,415	2,410
	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5		
1	0,240	0,240	0,239	0,239	0,238	0,238	0,237	0,237		
2	0,481	0,480	0,479	0,478	0,477	0,476	0,475	0,474		
3	0,721	0,720	0,718	0,717	0,715	0,714	0,712	0,711		
4	0,962	0,960	0,958	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948		
5	1,202	1,200	1,197	1,195	1,192	1,190	1,187	1,185		
6	1,443	1,440	1,437	1,134	1,431	1,428	1,425	1,422		
7	1,683	1,680	1,676	1,673	1,669	1,666	1,662	1,659		
8	1,924	1,920	1,916	1,912	1,908	1,904	1,900	1,896		
9	2,164	2,160	2,155	2,151	2,146	2,142	2,137	2,133		
10	2,405	2,400	2,395	2,390	2,385	2,380	2,375	2,370		

Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht der Lösungen.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.
1	0,740	5,7	4,201	10,4	7,570	15,1	10,859
1,1	0,814	5,8	4,274	10,5	7,640	15,2	10,928
1,2	0,888	5,9	4,347	10,6	7,710	15,3	10,997
1,3	0,962	6	4,420	10,7	7,780	15,4	11,066
1,4	1,036	6,1	4,493	10,8	7,850	15,5	11,135
1,5	1,110	6,2	4,566	10,9	7,920	15,6	11,204
1,6	1,184	6,3	4,639	11	7,990	15,7	11,273
1,7	1,258	6,4	4,712	11,1	8,061	15,8	11,342
1,8	1,332	6,5	4,785	11,2	8,132	15,9	11,411
1,9	1,406	6,6	4,858	11,3	8,203	16	11,480
2	1,480	6,7	4,931	11,4	8,274	16,1	11,547
2,1	1,554	6,8	5,004	11,5	8,345	16,2	11,614
2,2	1,628	6,9	5,077	11,6	8,416	16,3	11,681
2,3	1,702	7	5,150	11,7	8,487	16,4	11,748
2,4	1,776	7,1	5,221	11,8	8,558	16,5	11,815
2,5	1,850	7,2	5,292	11,9	8,629	16,6	11,882
2,6	1,924	7,3	5,363	12	8,700	16,7	11,949
2,7	1,998	7,4	5,434	12,1	8,770	16,8	12,016
2,8	2,072	7,5	5,505	12,2	8,840	16,9	12,083
2,9	2,146	7,6	5,576	12,3	8,910	17	12,150
3	2,220	7,7	5,647	12,4	8,980	17,1	12,218
3,1	2,294	7,8	5,718	12,5	9,050	17,2	12,286
3,2	2,368	7,9	5,789	12,6	9,120	17,3	12,354
3,3	2,442	8	5,860	12,7	9,190	17,4	12,422
3,4	2,516	8,1	5,932	12,8	9,260	17,5	12,490
3,5	2,590	8,2	6,004	12,9	9,330	17,6	12,558
3,6	2,664	8,3	6,076	13	9,400	17,7	12,626
3,7	2,738	8,4	6,148	13,1	9,470	17,8	12,694
3,8	2,812	8,5	6,220	13,2	9,540	17,9	12,762
3,9	2,886	8,6	6,292	13,3	9,610	18	12,830
4	2,960	8,7	6,364	13,4	9,680	18,1	12,898
4,1	3,033	8,8	6,436	13,5	9,750	18,2	12,966
4,2	3,106	8,9	6,508	13,6	9,820	18,3	13,034
4,3	3,179	9	6,580	13,7	9,890	18,4	13,102
4,4	3,252	9,1	6,651	13,8	9,960	18,5	13,170
4,5	3,325	9,2	6,722	13,9	10,030	18,6	13,238
4,6	3,398	9,3	6,793	14	10,100	18,7	13,306
4,7	3,471	9,4	6,864	14,1	10,169	18,8	13,374
4,8	3,544	9,5	6,935	14,2	10,238	18,9	13,442
4,9	3,617	9,6	7,006	14,3	10,307	19	13,510
5	3,690	9,7	7,077	14,4	10,376	19,1	13,577
5,1	3,763	9,8	7,148	14,5	10,445	19,2	13,644
5,2	3,836	9,9	7,219	14,6	10,514	19,3	13,711
5,3	3,909	10	7,290	14,7	10,583	19,4	13,778
5,4	3,982	10,1	7,360	14,8	10,652	19,5	13,845
5,5	4,055	10,2	7,430	14,9	10,721	19,6	13,912
5,6	4,128	10,3	7,500	15	10,790	19,7	13,979

Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.	Polarisationsgrade	Zucker Gewichtsproc.
19,8	14,046	24,9	17,434	30	20,710	35,1	23,912
19,9	14,113	25	17,500	30,1	20,774	35,2	23,974
20	14,180	25,1	17,565	30,2	20,838	35,3	24,036
20,1	14,247	25,2	17,630	30,3	20,902	35,4	24,098
20,2	14,314	25,3	17,695	30,4	20,966	35,5	24,160
20,3	14,381	25,4	17,760	30,5	21,030	35,6	24,222
20,4	14,448	25,5	17,825	30,6	21,094	35,7	24,284
20,5	14,515	25,6	17,890	30,7	21,158	35,8	24,346
20,6	14,582	25,7	17,955	30,8	21,222	35,9	24,408
20,7	14,649	25,8	18,020	30,9	21,286	36	24,470
20,8	14,716	25,9	18,085	31	21,350	36,1	24,532
20,9	14,783	26	18,150	31,1	21,413	36,2	24,594
21	14,850	26,1	18,214	31,2	21,476	36,3	24,656
21,1	14,917	26,2	18,278	31,3	21,539	36,4	24,718
21,2	14,984	26,3	18,342	31,4	21,602	36,5	24,780
21,3	15,051	26,4	18,406	31,5	21,665	36,6	24,842
21,4	15,118	26,5	18,470	31,6	21,728	36,7	24,904
21,5	15,185	26,6	18,534	31,7	21,791	36,8	24,966
21,6	15,252	26,7	18,598	31,8	21,854	36,9	25,028
21,7	15,319	26,8	18,602	31,9	21,917	37	25,090
21,8	15,386	26,9	18,726	32	21,980	37,1	25,151
21,9	15,453	27	18,790	32,1	22,043	37,2	25,212
22	15,520	27,1	18,855	32,2	22,106	37,3	25,273
22,1	15,586	27,2	18,920	32,3	22,169	37,4	25,334
22,2	15,652	27,3	18,985	32,4	22,232	37,5	25,395
22,3	15,718	27,4	19,050	32,5	22,295	37,6	25,456
22,4	15,784	27,5	19,115	32,6	22,358	37,7	25,517
22,5	15,850	27,6	19,180	32,7	22,421	37,8	25,578
22,6	15,916	27,7	19,245	32,8	22,484	37,9	25,639
22,7	15,982	27,8	19,310	32,9	22,547	38	25,700
22,8	16,048	27,9	19,375	33	22,610	38,1	25,760
22,9	16,114	28	19,440	33,1	22,671	38,2	25,820
23	16,180	28,1	19,503	33,2	22,732	38,3	25,880
23,1	16,246	28,2	19,566	33,3	22,793	38,4	25,940
23,2	16,312	28,3	19,629	33,4	22,854	38,5	26,000
23,3	16,378	28,4	19,692	33,5	22,915	38,6	26,060
23,4	16,444	28,5	19,755	33,6	22,976	38,7	26,120
23,5	16,510	28,6	19,818	33,7	23,037	38,8	26,180
23,6	16,576	28,7	19,881	33,8	23,098	38,9	26,240
23,7	16,642	28,8	19,944	33,9	23,159	39	26,300
23,8	16,708	28,9	20,007	34	23,220	39,1	26,361
23,9	16,774	29	20,070	34,1	23,283	39,2	26,422
24	16,840	29,1	20,134	34,2	23,346	39,3	26,483
24,1	16,906	29,2	20,198	34,3	23,409	39,4	26,544
24,2	16,972	29,3	20,262	34,4	23,472	39,5	26,605
24,3	17,038	29,4	20,326	34,5	23,535	36,6	26,666
24,4	17,104	29,5	20,390	34,6	23,598	39,7	26,727
24,5	17,170	29,6	20,454	34,7	23,661	39,8	26,788
24,6	17,236	29,7	20,518	34,8	23,724	39,9	26,849
24,7	17,302	29,8	20,582	34,9	23,787	40	26,910
24,8	17,368	29,9	20,646	35	23,850		

Polarisationstafel für das Mitscherlich'sche Instrument, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Saftdichten in Procenten Brix-Balling.							
	10	11	12	13	14	15	16	17
1	0,721	0,718	0,715	0,712	0,710	0,707	0,704	0,701
2	1,442	1,436	1,431	1,425	1,419	1,413	1,407	1,402
3	2,163	2,155	2,146	2,137	2,129	2,120	2,112	2,103
4	2,885	2,873	2,861	2,850	2,838	2,827	2,815	2,803
5	3,006	3,591	3,576	3,562	3,548	3,534	3,519	3,505
6	4,326	4,309	4,292	4,275	4,257	4,239	4,222	4,206
7	5,047	5,027	5,007	4,987	4,967	4,945	4,925	4,906
8	5,768	5,745	5,722	5,699	5,676	5,653	5,630	5,607
9	6,490	6,464	6,438	6,412	6,386	6,361	6,335	6,308
10	7,211	7,182	7,153	7,125	7,097	7,067	7,038	7,009
	18	19	20	21	22	23	24	25
1	0,698	0,695	0,692	0,690	0,687	0,684	0,681	0,678
2	1,396	1,390	1,384	1,379	1,373	1,367	1,362	1,356
3	2,094	2,086	2,077	2,068	2,060	2,052	2,043	2,035
4	2,792	2,780	2,769	2,758	2,746	2,734	2,723	2,713
5	3,490	3,476	3,462	3,448	3,434	3,419	3,405	3,390
6	4,189	4,171	4,155	4,138	4,120	4,104	4,086	4,068
7	4,884	4,866	4,846	4,826	4,807	4,787	4,767	4,746
8	5,584	5,562	5,539	5,516	5,494	5,472	5,448	5,425
9	6,282	6,257	6,231	6,206	6,180	6,154	6,129	6,105
10	6,981	6,953	6,925	6,896	6,868	6,839	6,810	6,781

Polarisationstafel für das Soleil-Dubosq'sche Instrument, unter Berücksichtigung der beobachteten Saftdichten.

(Ohne Bleiessig.)

Polarisationsgrade	Saftdichten, in Procenten Brix-Balling.							
	10	11	12	13	14	15	16	17
1	0,157	0,156	0,155	0,155	0,155	0,154	0,153	0,153
2	0,315	0,313	0,312	0,311	0,309	0,308	0,306	0,306
3	0,472	0,470	0,468	0,465	0,464	0,462	0,461	0,459
4	0,629	0,626	0,624	0,621	0,619	0,617	0,615	0,612
5	0,786	0,783	0,780	0,776	0,773	0,770	0,767	0,764
6	0,943	0,940	0,936	0,932	0,928	0,924	0,921	0,916
7	1,100	1,095	1,092	1,087	1,082	1,078	1,074	1,070
8	1,257	1,253	1,247	1,242	1,237	1,232	1,227	1,223
9	1,415	1,409	1,403	1,398	1,392	1,386	1,381	1,375
10	1,572	1,566	1,560	1,553	1,547	1,540	1,534	1,528
	18	19	20	21	22	23	24	25
1	0,152	0,151	0,151	0,150	0,150	0,149	0,148	0,148
2	0,305	0,303	0,302	0,301	0,299	0,297	0,297	0,295
3	0,456	0,455	0,453	0,451	0,449	0,447	0,446	0,444
4	0,609	0,606	0,604	0,601	0,599	0,596	0,593	0,591
5	0,761	0,758	0,755	0,752	0,748	0,745	0,742	0,739
6	0,913	0,909	0,905	0,902	0,898	0,894	0,890	0,886
7	1,066	1,062	1,056	1,052	1,048	1,044	1,039	1,035
8	1,217	1,212	1,207	1,203	1,197	1,193	1,187	1,183
9	1,370	1,364	1,358	1,352	1,346	1,342	1,336	1,331
10	1,521	1,515	1,509	1,503	1,497	1,490	1,484	1,478

Schmitz' Tafel für das Soleil-Scheibler'sche Polarisationsinstrument für beobachtete Dichtigkeiten und mit Berücksichtigung des veränderlichen specif. Drehungsvermögens des Zuckers.

(Ohne Bleiessig-Zusatz.)

Abgelesene Grade	Procente Brix													
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
1	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25
2		0,52	0,52	0,52	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
3		0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
4			1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,01	1,01
5			1,29	1,29	1,29	1,28	1,28	1,28	1,28	1,27	1,27	1,27	1,27	1,26
6				1,55	1,54	1,54	1,54	1,53	1,53	1,53	1,52	1,52	1,52	1,52
7				1,80	1,80	1,80	1,79	1,79	1,79	1,78	1,78	1,78	1,77	1,77
8					2,06	2,05	2,05	2,05	2,04	2,04	2,03	2,03	2,03	2,02
9					2,31	2,31	2,31	2,30	2,30	2,29	2,29	2,28	2,28	2,27
10						2,57	2,56	2,56	2,55	2,55	2,54	2,54	2,53	2,53
11						2,82	2,82	2,81	2,81	2,80	2,80	2,79	2,79	2,78
12							3,07	3,07	3,06	3,06	3,05	3,04	3,04	3,03
13							3,33	3,32	3,32	3,31	3,31	3,30	3,29	3,29
14								3,58	3,57	3,57	3,56	3,55	3,55	3,54
15								3,84	3,83	3,82	3,81	3,81	3,80	3,79
16									4,08	4,08	4,07	4,07	4,05	4,04
17									4,34	4,33	4,32	4,32	4,31	4,30
18										4,59	4,58	4,58	4,56	4,55
19										4,84	4,83	4,83	4,81	4,80
20											5,09	5,08	5,07	5,06
21											5,34	5,33	5,32	5,31
22												5,58	5,57	5,56
23												5,84	5,83	5,81
24													6,08	6,07
25													6,33	6,32
26														6,57

Procente Brix von 0,5 bis 10,0		Procente Brix von 10,5 bis 20,0	
Zehntel-Grade	Procente Zucker	Zehntel-Grade	Procente Zucker
0,1	0,03	0,1	0,03
0,2	0,05	0,2	0,05
0,3	0,08	0,3	0,07
0,4	0,10	0,4	0,10
0,5	0,13	0,5	0,12
0,6	0,15	0,6	0,15
0,7	0,18	0,7	0,17
0,8	0,20	0,8	0,20
0,9	0,23	0,9	0,22

16*

Abgelesene Grade	Procente Brix												
	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5
1	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
2	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,49
3	0,76	0,76	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
4	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
5	1,26	1,26	1,26	1,25	1,25	1,25	1,25	1,24	1,24	1,24	1,24	1,23	1,23
6	1,51	1,51	1,51	1,50	1,50	1,50	1,50	1,49	1,49	1,49	1,48	1,48	1,48
7	1,76	1,76	1,76	1,75	1,75	1,75	1,74	1,74	1,74	1,73	1,73	1,73	1,72
8	2,02	2,01	2,01	2,01	2,00	2,00	1,99	1,99	1,99	1,98	1,98	1,97	1,97
9	2,27	2,27	2,26	2,26	2,25	2,25	2,24	2,24	2,23	2,23	2,22	2,22	2,22
10	2,52	2,52	2,51	2,51	2,50	2,50	2,49	2,49	2,48	2,48	2,47	2,47	2,46
11	2,78	2,77	2,76	2,76	2,75	2,75	2,74	2,74	2,73	2,73	2,72	2,71	2,71
12	3,03	3,02	3,01	3,01	3,00	3,00	2,99	2,98	2,98	2,97	2,97	2,96	2,95
13	3,28	3,27	3,27	3,26	3,25	3,25	3,24	3,23	3,23	3,22	3,21	3,21	3,20
14	3,53	3,52	3,52	3,51	3,50	3,50	3,49	3,48	3,48	3,47	3,46	3,45	3,45
15	3,78	3,78	3,77	3,76	3,75	3,75	3,74	3,73	3,72	3,72	3,71	3,70	3,69
16	4,04	4,03	4,02	4,01	4,00	4,00	3,99	3,98	3,97	3,96	3,96	3,95	3,91
17	4,29	4,28	4,27	4,26	4,25	4,25	4,24	4,23	4,22	4,21	4,20	4,20	4,19
18	4,54	4,53	4,52	4,51	4,50	4,50	4,49	4,48	4,47	4,46	4,45	4,44	4,43
19	4,79	4,78	4,77	4,77	4,76	4,75	4,74	4,73	4,72	4,71	4,70	4,69	4,68
20	5,05	5,04	5,03	5,02	5,01	5,00	4,99	4,98	4,97	4,96	4,95	4,94	4,93
21	5,30	5,29	5,28	5,27	5,26	5,25	5,24	5,23	5,22	5,20	5,19	5,18	5,17
22	5,55	5,54	5,53	5,52	5,51	5,50	5,49	5,47	5,46	5,45	5,44	5,43	5,42
23	5,80	5,79	5,78	5,77	5,76	5,75	5,73	5,72	5,71	5,70	5,69	5,68	5,67
24	6,06	6,01	6,03	6,02	6,01	6,00	5,98	5,97	5,96	5,95	5,94	5,92	5,91
25	6,31	6,30	6,28	6,27	6,26	6,25	6,23	6,22	6,21	6,20	6,18	6,17	6,16
26	6,56	6,55	6,54	6,52	6,51	6,50	6,48	6,47	6,46	6,44	6,43	6,42	6,40
27	6,81	6,80	6,79	6,77	6,76	6,75	6,73	6,72	6,71	6,69	6,68	6,66	6,65
28	7,07	7,05	7,04	7,02	7,01	7,00	6,98	6,97	6,95	6,94	6,93	6,91	6,90
29		7,30	7,29	7,27	7,26	7,25	7,23	7,22	7,20	7,19	7,17	7,16	7,14
30		7,56	7,51	7,53	7,51	7,50	7,48	7,47	7,45	7,44	7,42	7,41	7,39
31			8,04	7,78	7,76	7,75	7,73	7,71	7,70	7,68	7,67	7,65	7,64
32			7,97	8,03	8,01	8,00	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,88
33				8,28	8,26	8,25	8,23	8,21	8,20	8,18	8,16	8,15	8,13
34				8,53	8,51	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,41	8,40	8,38
35				8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	8,69	8,68	8,66	8,64	8,62
36					9,01	9,00	8,98	8,96	8,94	8,92	8,91	8,89	8,87
37						9,25	9,23	9,21	9,19	9,17	9,16	9,14	9,12
38						9,50	9,48	9,46	9,44	9,42	9,40	9,38	9,36
39							9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63	9,61

Abgelesene Grade	Procente Brix												
	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
1	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
2	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
3	0,74	0,74	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,72	0,72	0,72
4	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96
5	1,23	1,23	1,22	1,22	1,22	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21	1,20	1,20	1,20
6	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	1,46	1,46	1,45	1,45	1,45	1,44	1,44	1,44
7	1,72	1,72	1,71	1,71	1,71	1,70	1,70	1,70	1,69	1,69	1,68	1,68	1,68
8	1,97	1,96	1,96	1,95	1,95	1,95	1,94	1,94	1,93	1,93	1,93	1,92	1,92
9	2,21	2,21	2,20	2,20	2,19	2,19	2,18	2,18	2,18	2,17	2,17	2,16	2,16
10	2,46	2,45	2,45	2,44	2,44	2,43	2,43	2,42	2,42	2,41	2,41	2,40	2,40
11	2,70	2,70	2,69	2,69	2,68	2,68	2,67	2,67	2,66	2,65	2,65	2,64	2,64
12	2,95	2,94	2,94	2,93	2,92	2,92	2,91	2,91	2,90	2,89	2,89	2,88	2,88
13	3,19	3,19	3,18	3,18	3,17	3,16	3,16	3,15	3,14	3,14	3,13	3,12	3,12
14	3,44	3,43	3,43	3,42	3,41	3,41	3,40	3,39	3,38	3,38	3,37	3,36	3,36
15	3,69	3,68	3,67	3,66	3,66	3,65	3,64	3,63	3,63	3,62	3,61	3,60	3,60
16	3,93	3,92	3,92	3,91	3,90	3,89	3,88	3,88	3,87	3,86	3,85	3,85	3,84
17	4,18	4,17	4,16	4,15	4,14	4,14	4,13	4,12	4,11	4,10	4,09	4,09	4,08
18	4,42	4,42	4,41	4,40	4,39	4,38	4,37	4,36	4,35	4,34	4,33	4,33	4,32
19	4,67	4,66	4,65	4,64	4,63	4,62	4,61	4,60	4,59	4,59	4,58	4,57	4,56
20	4,92	4,91	4,90	4,89	4,88	4,87	4,86	4,85	4,84	4,83	4,82	4,81	4,80
21	5,16	5,15	5,14	5,13	5,12	5,11	5,10	5,09	5,08	5,07	5,06	5,05	5,04
22	5,41	5,40	5,39	5,38	5,36	5,35	5,34	5,33	5,32	5,31	5,30	5,29	5,28
23	5,65	5,64	5,63	5,62	5,61	5,60	5,59	5,57	5,56	5,55	5,54	5,53	5,52
24	5,90	5,89	5,88	5,86	5,85	5,84	5,83	5,82	5,80	5,79	5,78	5,77	5,76
25	6,15	6,13	6,12	6,11	6,10	6,08	6,07	6,06	6,05	6,03	6,02	6,01	6,00
26	6,39	6,38	6,37	6,35	6,34	6,33	6,31	6,30	6,29	6,28	6,26	6,25	6,24
27	6,64	6,62	6,61	6,60	6,58	6,57	6,56	6,54	6,53	6,52	6,50	6,49	6,48
28	6,88	6,87	6,86	6,84	6,83	6,82	6,80	6,79	6,77	6,76	6,75	6,73	6,72
29	7,13	7,12	7,10	7,09	7,07	7,06	7,04	7,03	7,01	7,00	6,99	6,97	6,96
30	7,38	7,36	7,35	7,33	7,32	7,30	7,29	7,27	7,26	7,24	7,23	7,21	7,20
31	7,62	7,61	7,59	7,57	7,56	7,55	7,53	7,51	7,50	7,48	7,47	7,45	7,44
32	7,87	7,85	7,84	7,82	7,80	7,79	7,77	7,76	7,74	7,72	7,71	7,69	7,68
33	8,12	8,10	8,08	8,07	8,05	8,03	8,02	8,00	7,98	7,97	7,95	7,93	7,92
34	8,36	8,34	8,33	8,31	8,29	8,28	8,26	8,24	8,23	8,21	8,19	8,17	8,16
35	8,61	8,59	8,57	8,55	8,54	8,52	8,50	8,49	8,47	8,45	8,43	8,42	8,40
36	8,85	8,83	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	8,69	8,67	8,66	8,64
37	9,10	9,08	9,06	9,04	9,03	9,01	8,99	8,97	8,95	8,93	8,92	8,90	8,88
38	9,35	9,33	9,31	9,29	9,27	9,25	9,23	9,21	9,19	9,18	9,16	9,14	9,12
39	9,59	9,57	9,55	9,53	9,54	9,49	9,48	9,46	9,44	9,42	9,40	9,38	9,36

Abgelesene Grade	Procente Brix 10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0
40	9,98	9,96	9,94	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84	9,82	9,80
41		10,21	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06	10,04
42		10,46	10,44	10,41	10,39	10,37	10,35	10,33	10,31	10,29
43			10,68	10,66	10,64	10,62	10,60	10,58	10,56	10,53
44			10,93	10,91	10,89	10,87	10,85	10,82	10,80	10,78
45				11,16	11,14	11,11	11,09	11,07	11,05	11,03
46				11,41	11,39	11,36	11,34	11,32	11,29	11,27
47					11,63	11,61	11,59	11,56	11,54	11,52
48					11,88	11,86	11,83	11,81	11,79	11,76
49					12,13	12,10	12,08	12,06	12,03	12,01
50						12,35	12,33	12,30	12,28	12,25
51							12,57	12,55	12,52	12,50
52							12,82	12,80	12,77	12,74
53								13,04	13,01	12,99
54								13,29	13,26	13,23
55									13,51	13,48
56									13,75	13,73
57										13,97
58										14,22
59										

Procente Brix von 10,5 bis 21,5		Procente Brix von 22,0 bis 24,0	
Zehntel-Grade	Procente Zucker	Zehntel-Grade	Procente Zucker
0,1	0,02	0,1	0,02
0,2	0,05	0,2	0,05
0,3	0,07	0,3	0,07
0,4	0,10	0,4	0,10
0,5	0,12	0,5	0,12
0,6	0,15	0,6	0,14
0,7	0,17	0,7	0,17
0,8	0,19	0,8	0,19
0,9	0,22	0,9	0,21

Abgelesene Grade	Procente Brix								
	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5
40	9,78	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68	9,66	9,64	9,62
41	10,02	10,00	9,98	9,96	9,94	9,92	9,90	9,88	9,86
42	10,27	10,25	10,23	10,21	10,18	10,16	10,14	10,12	10,10
43	10,51	10,49	10,47	10,45	10,43	10,41	10,39	10,36	10,34
44	10,76	10,74	10,71	10,69	10,67	10,65	10,63	10,60	10,58
45	11,00	10,98	10,96	10,94	10,91	10,89	10,87	10,85	10,82
46	11,25	11,22	11,20	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,06
47	11,49	11,47	11,45	11,42	11,40	11,38	11,35	11,33	11,31
48	11,74	11,71	11,69	11,67	11,64	11,62	11,60	11,57	11,55
49	11,98	11,96	11,93	11,91	11,89	11,86	11,84	11,81	11,79
50	12,23	12,20	12,18	12,15	12,13	12,10	12,08	12,05	12,03
51	12,47	12,45	12,42	12,40	12,37	12,35	12,32	12,30	12,27
52	12,72	12,69	12,67	12,64	12,61	12,59	12,56	12,54	12,51
53	12,96	12,93	12,91	12,88	12,86	12,83	12,80	12,78	12,75
54	13,21	13,18	13,15	13,13	13,10	13,07	13,05	13,02	12,99
55	13,45	13,42	13,40	13,37	13,34	13,32	13,29	13,26	13,23
56	13,70	13,67	13,64	13,61	13,59	13,56	13,53	13,50	13,47
57	13,91	13,91	13,89	13,86	13,83	13,80	13,77	13,74	13,71
58	14,19	14,16	14,13	14,10	14,07	14,04	14,01	13,98	13,96
59	14,43	14,40	14,37	14,34	14,31	14,29	14,26	14,23	14,20
60	14,68	14,65	14,62	14,59	14,56	14,53	14,50	14,47	14,44
61		14,89	14,86	14,83	14,80	14,77	14,74	14,71	14,68
62		15,14	15,11	15,08	15,04	15,01	14,98	14,95	14,92
63		15,38	15,35	15,32	15,29	15,26	15,22	15,19	15,16
64			15,59	15,56	15,53	15,50	15,47	15,43	15,40
65			15,84	15,81	15,77	15,74	15,71	15,68	15,61
66				16,05	16,02	15,98	15,95	15,92	15,89
67				16,29	16,26	16,23	16,19	16,16	16,13
68					16,50	16,47	16,44	16,40	16,37
69					16,75	16,71	16,68	16,64	16,61
70						16,96	16,92	16,89	16,85
71						17,20	17,16	17,13	17,09
72							17,41	17,37	17,33
73							17,65	17,61	17,57
74								17,85	17,81
75								18,09	18,05
76									18,30
77									18,54

Abgelesene Grade	Procente Brix								
	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5	24,0
40	9,60	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44
41	9,84	9,82	9,80	9,78	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68
42	10,08	10,06	10,04	10,02	10,00	9,98	9,95	9,93	9,91
43	10,32	10,30	10,28	10,26	10,24	10,21	10,19	10,17	10,15
44	10,56	10,54	10,52	10,50	10,47	10,45	10,43	10,41	10,39
45	10,80	10,78	10,76	10,74	10,71	10,69	10,67	10,65	10,62
46	11,04	11,02	11,00	10,97	10,95	10,93	10,90	10,88	10,86
47	11,28	11,26	11,24	11,21	11,19	11,17	11,14	11,12	11,10
48	11,52	11,50	11,48	11,45	11,43	11,40	11,38	11,36	11,33
49	11,76	11,74	11,72	11,69	11,67	11,64	11,62	11,59	11,57
50	12,00	11,98	11,95	11,93	11,90	11,88	11,85	11,83	11,80
51	12,24	12,22	12,19	12,17	12,14	12,12	12,09	12,07	12,04
52	12,48	12,46	12,43	12,41	12,38	12,36	12,33	12,30	12,28
53	12,72	12,70	12,67	12,65	12,62	12,59	12,57	12,54	12,51
54	12,96	12,94	12,91	12,88	12,86	12,83	12,80	12,78	12,75
55	13,21	13,18	13,15	13,12	13,10	13,07	13,04	13,01	12,99
56	13,45	13,42	13,39	13,36	13,34	13,31	13,28	13,25	13,22
57	13,69	13,66	13,63	13,60	13,57	13,55	13,52	13,49	13,46
58	13,93	13,90	13,87	13,84	13,81	13,78	13,75	13,73	13,70
59	14,17	14,14	14,11	14,08	14,05	14,02	13,99	13,96	13,93
60	14,41	14,38	14,35	14,32	14,29	14,26	14,23	14,20	14,17
61	14,65	14,62	14;59	14,56	14,53	14,50	14,47	14,44	14,41
62	14,89	14,86	14,83	14,80	14,77	14,74	14,71	14,67	14,64
63	15,13	15,10	15,07	15,04	15,01	14,97	14,94	14,91	14,88
64	15,37	15,34	15,31	15,28	15,24	15,21	15,18	15,15	15,12
65	15,61	15,58	15,55	15,52	15,48	15,45	15,42	15,39	15,35
66	15,85	15,82	15,79	15,76	15,72	15,69	15,66	15,62	15,59
67	16,09	16,06	16,03	15,99	15,96	15,93	15,89	15,86	15,83
68	16,33	16,30	16,27	16,23	16,20	16,17	16,13	16,10	16,06
69	16,57	16,54	16,51	16,47	16,44	16,40	16,37	16,33	16,30
70	16,82	16,78	16,75	16,71	16,68	16,64	16,61	16,57	16,54
71	17,06	17,02	16,98	16,95	16,91	16,88	16,84	16,81	16,77
72	17;30	17,26	17,23	17,19	17,15	17,12	17,08	17,05	17,01
73	17,54	17,50	17,46	17,43	17,39	17,36	17,32	17,28	17,25
74	17,78	17,74	17,70	17.67	17,63	17,60	17,56	17,52	17,48
75	18,02	17,98	17,94	17,91	17,87	17,83	17,79	17,76	17,72
76	18,26	18,22	18,18	18,15	18,11	18,07	18,03	18,00	17,96
77	18,50	18,46	18,43	18,39	18,35	18,31	18,27	18,23	18,20
78	18,74	18,70	18,66	18,63	18,59	18,55	18,51	18,47	18,43
79	18,98	18,94	18,90	18,87	18,83	18,79	18,75	18,71	18,67
80		19,18	19,14	19,10	19,06	19,02	18,98	13,94	18,91

Wir müssen noch auf einen Punkt aufmerksam machen und zwar auf die Volumverminderung, welche durch den Bleiessigniederschlag hervorgerufen wird, in Folge dessen das Resultat etwas zu hoch ausfällt. Bei Fabriksbilanzen, sowie bei allen sehr genauen Bestimmungen ist die Grösse des bis zu 0,3 Proc. Zucker betragenden Fehlers wiederholt zu ermitteln und in Rechnung zu ziehen. Scheibler empfiehlt für Rübensäfte, welche einen mittleren Nichtzuckergehalt haben, eine Correctur von 0,17 Proc. Zucker anzubringen. In der Praxis vernachlässigt man diesen Fehler meistens; die erhaltenen relativen Werthe sind nichtdestoweniger unter einander vergleichbar.

Es erübrigt ferner noch einen Punkt zu berühren, nämlich den, dass die Polarisation des Rübensaftes überhaupt als Ausdruck eines absolut richtigen Werthes vielfach in Zweifel gezogen wird. Man stützt sich hierbei wesentlich auf den Umstand, dass im Rübensafte neben Zucker Stoffe vorkommen, welche einen Einfluss auf das polarisirte Licht ausüben, welche also optisch activ sind. Mit der Erweiterung unserer Kenntniss über diese Stoffe muss man allerdings eingestehen, dass die Rüben nicht selten optisch active Stoffe enthalten, welche das durch das Polarimeter erhaltene Resultat beeinflussen müssen. Es sind hier zu nennen: Asparagin, Asparaginsäure, Aepfelsäure und deren Salze, Citronensäure, Arabinsäure, Dextran, Invertzucker, Lävulose, Dextrose, Raffinose etc. Von allen diesen Körpern, auf welche nochmals zurückzukommen wir bei „Nichtzucker“, S. 252, Gelegenheit haben werden, scheinen in den Rüben bei normalen Verhältnissen nur geringe Mengen vorhanden zu sein, dass meistens ein allzu fehlerhaftes Resultat nicht zu befürchten ist. Anders verhält es sich bei beschädigten, unreifen oder eingemieteten Rüben; hier spielen die Zersetzungsvorgänge eine so grosse Rolle und lassen einzelne Stoffe in solcher Menge entstehen — Asparagin, Arabinsäure, Dextran, Invertzucker —, dass durch dieselben das Polarisationsresultat wesentlich geändert wird. Man ist deshalb bestrebt gewesen, Methoden aufzufinden, um den durch das Vorhandensein dieser Stoffe entstehenden Fehler auszuschliessen. Der Bleiessig, sonst das beste Fällungsmittel, macht diese Stoffe nicht unschädlich; und andere zur Entfernung solcher Verbindungen angegebene Mittel sind auch nur mit wenig Glück angewendet worden. Erst in neuerer Zeit scheint eine Methode sich Bahn brechen zu wollen, welche in ziemlich einfacher Weise alle diese Fehlerquellen zu umgehen sucht. Es ist dies die Sickel'sche Alkoholmethode.

3) Sickel's Alkoholmethode. Sickel[1]) fand im absoluten Alkohol ein Mittel, welches die Quantität und das optische Verhalten des Zuckers im Rübensafte unberührt lässt und zu gleicher Zeit das Rotationsvermögen der im Safte noch etwa gelösten Stoffe (Nichtzucker) beseitigt. Bei

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1877, 779.

Ausführung des Versuches ist das Normalgewicht resp. das halbe Normalgewicht von dem zu untersuchenden Rübensafte abzuwägen, in ein 50 ccm-Kölbchen zu füllen, mit 1 ccm Bleiessig (specif. Gew. 1,235 bis 1,240) zu versetzen, mit absolutem Alkohol aufzufüllen und gut umzuschütteln. Beim Mischen wird Contraction stattfinden (nach Sickel 1 ccm betragend); man lasse deshalb die Flüssigkeit 5 Minuten in Ruhe, und — da Erwärmung eintritt — zur Abkühlung stehen, fülle von Neuem bis zur Marke auf und filtrire. Verdunstungsverluste sind sorgfältigst zu vermeiden. Beim Polarisiren sind Messingröhren anzuwenden, weil bei Glasröhren der zum Befestigen der Messingkaspeln verwendete Kitt von dem alkoholischen Filtrat aufgelöst wird.

Was die im Rübensafte etwa vorhandenen activen Nichtzuckerstoffe anlangt, so wird nach Sickel der Invertzucker, wenn nicht mehr als 0,5 Proc. vorhanden sind, in alkalischer Lösung durch Alkoholzusatz für die polarimetrische Beobachtung unschädlich gemacht; das Dextrin und Dextran werden vollständig ausgefällt (auch von Scheibler beobachtet); das Asparagin soll nach Sickel erst in 1000 Thln. 80procentigem oder in 500 Thln. 50procentigem Alkohol löslich sein, die Asparaginsäure ist in kaltem Alkohol überhaupt unlöslich (von Plisson und Scheibler ebenfalls beobachtet). Die Arabinsäure, welche in Alkohol löslich ist, werde in reinem Zustande bei Gegenwart eines dritten Körpers gefällt; äpfelsaure Salze wären, wie schon Berzelius beobachtete, in Alkohol unlöslich. — Die der Sickel'schen Methode namentlich von Landolt[1]) gemachten Vorwürfe, dass der Rohrzucker in alkoholischer Lösung ein wenn auch nur wenig geringeres Drehungsvermögen als in wässeriger Lösung habe, sind durch neuere Versuche Sickel's[2]) und unabhängig von diesen durch diejenigen Seiffart's[3]) als nicht stichhaltig anzuerkennen; nach den neuesten Mittheilungen ergiebt sich, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch Alkohol gar nicht beeinflusst wird.

Es lässt sich nicht leugnen, dass die Sickel'sche Methode der jetzt üblichen an Genauigkeit überlegen ist. Sickel[4]) erachtet denn auch die Scheibler'sche Extraction in Verbindung mit seiner Alkoholmethode für äusserst zuverlässig, hält jedoch für besser, um alle Nichtzuckerstoffe für die Polarisation unwirksam zu machen, als Polarisationsflüssigkeit 70 bis 74 Vol.-Proc. und nicht, wie Scheibler vorgeschrieben, von 35 bis 40 Vol.-Proc. anzuwenden. Nach den neuesten Untersuchungen von

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1877, 799, und Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 208.

[2]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1879, 696.

[3]) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 3, 130.

[4]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1879, 692.

Lippmann findet sich im Rübensaft häufig ein Kohlenhydrat, die Raffinose, von stark rechtsdrehenden Eigenschaften. Dieselbe ist zwar in absolutem Alkohol unlöslich, löst sich jedoch in zuckerhaltigem Alkohol und macht die Polarisation daher fehlerhaft. Wie dieser Fehler künftighin zu vermeiden ist, darüber sind die Versuche bis heute nicht abgeschlossen.

4) Methode von Eisfeldt und Follenius. Eine etwas umständlichere aber nach Angabe der Autoren vollkommenere Methode als die eben erörterte, haben Eisfeldt und Follenius[1]) bekannt gemacht. Nach derselben wird der Rübensaft mit 2 ccm $^1/_2$ Normalkupferlösung und 2 ccm Anderthalb-Normal-Natronlauge im Dampfbade 10 bis 15 Minuten lang erwärmt; tritt eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul ein und ist kein Kupfer mehr in Lösung, so werden weitere je 3 ccm von beiden Lösungen hinzugegeben; zu der noch warmen Flüssigkeit fügt man ausserdem 8 ccm der Kupfer- und der Natronlösung (bei Gegenwart von Invertzucker noch je 5 ccm) und lässt dieselbe auf Normaltemperatur abkühlen. Das Alkalihydroxyd wird mit 5 ccm Normalessigsäure neutralisirt, worauf man 10 ccm Bleizuckerlösung (mit 35 Proc. krystallisirtem Salz) und 9 bis 11 ccm $^1/_2$ Normal-Ferrocyankaliumlösung (um Kupferüberschuss zu entfernen) hinzusetzt; die Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt, polarisirt und darauf nach üblicher Methode berechnet.

Die $^1/_2$ Normal-Kupferlösung enthält im Liter das Gewicht eines Molecüls Kupfervitriol, ausgedrückt in Gramm (124,7 g im Liter), die $^1/_2$ Normal-Ferrocyankaliumlösung enthält das eines Molecüls Ferrocyankalium im Liter (211 g). Bei Anwendung von 10 ccm Anderthalb-Normal-Natronlauge sind 6,7 ccm nöthig, um aus 10 ccm der Kupferlösung sämmtliches Kupfer zu fällen, und der Ueberschuss von 3,3 ccm genügt, das ausgefällte Oxyd bei Gegenwart von Zucker wiederum zu lösen. Durch die alkalische Kupferlösung wird nach den Versuchen der Verfasser Trauben- und Invertzucker zerstört, Asparagin und Asparaginsäure werden in Verbindungen ohne Drehungsvermögen übergeführt; Aepfelsäure bildet mit der Kupferlösung unlösliche basische Kupfersalze — abscheidbar durch Bleizuckerlösung —; Rübengummilösung giebt beim Erwärmen mit Kupferlösung (10 ccm) einen voluminösen Niederschlag, nach Zusatz von Essigsäure (5 ccm), 10 ccm Bleizucker und ebensoviel Ferrocyankaliumlösung ist das Filtrat ohne Einfluss auf die Polarisationsebene. Dextrin, Dextran liefern bei gleicher Behandlung ebenfalls optisch inactive Filtrate. — Für den Niederschlag der vielen Fällungen ist eine Correction anzubringen, welche ermittelt werden muss. — In den Fabriklaboratorien hat diese Methode noch nicht Eingang gefunden. — Handelt es sich nur darum, den Fehler, welcher durch Drehung des Asparagins

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs 1879, 728.

hervorgerufen wird, zu vermeiden, so haben Champion und Pellet[1]) eine Methode empfohlen, auf welche wir nur verweisen; in den meisten Fällen ist Sickel's Methode der Einfachheit und der hinreichenden Genauigkeit wegen vorzuziehen, sobald active Stoffe im Rübensafte vermuthet werden; doch wird in der Praxis bei normalen Rüben der durch die Anwesenheit fremder drehender Stoffe entstehende Fehler fast überall vernachlässigt.

Nichtzucker. Uebersicht. Nachdem der Zuckergehalt im Safte ermittelt worden ist, wird derselbe in der Praxis auf Rübe berechnet, indem man ziemlich allgemein 95 Proc. Saft annimmt, wenn es nicht vorgezogen wird, häufig Saftbestimmungen auszuführen, um unter Zugrundelegung der gefundenen Mittelwerthe die Rechnung vorzunehmen. Sind Zuckergehalt und Trockensubstanzgehalt (Spindelangabe) gefunden, so bestimmt man die fremden Stoffe durch einfache Subtraction; man bezeichnet die Differenz zwischen Spindelangabe und Zuckergehalt mit dem Namen „Nichtzucker“. Dieser umfasst also alle im Safte gelöst vorkommenden Stoffe, ausser Zucker. Zur Erlangung eines annähernden Vergleiches anderen Saftsorten gegenüber berechnet man den Nichtzucker auf 100 Thle. Zucker, oder man berechnet diejenige Menge, welche in 100 Thln. der Gesammtmenge an gelösten Stoffen vorhanden ist. (Spindelangabe : Zuckergehalt $= 100 : x$.) Die Zahl, welche dieses Verhältniss ausdrückt, nennt man den Quotienten (Factor, Reinheitsquotienten[2]) des Saftes; der Quotient bezieht sich also stets auf 100 Thle. der Trockensubstanz und ein Saft wird um so besser sein, je höher der Quotient liegt. Ein Saft spindele z. B. 15° Brix und habe 12 Proc. Zuckergehalt, so würde sein Quotient $\frac{12}{15} \cdot 100 = 80$ sein, d. h. in 100 Thln. Trockensubstanz wären 80 Thle. Zucker und 20 Thle. Nichtzucker. Dieses Verhältniss (der Reinheitsquotient) ist jedoch nur ein scheinbares, da die Spindelangabe als Trockensubstanzgehalt angenommen ist; es wäre ein wirkliches, wenn die Trockensubstanz direct bestimmt worden wäre. Für technische Zwecke begnügt man sich meistens mit den scheinbaren Werthen,

---

[1]) Zeitschr. f. analytische Chemie 1877, 1.

[2]) Dem Reinheitsquotienten des Saftes wurde früher der grösste Werth beigelegt, derselbe hat jedoch in neuerer Zeit diese Bedeutung fast vollständig eingebüsst. Seitdem die Saftpolarisation an sich an Glaubwürdigkeit verloren und man behufs Zuckerermittelung die Rübenextractionsmethoden fast allgemein in Anwendung gebracht hat, sind auch die aus der Saftzuckerbestimmung und in Verbindung mit der Spindelung gezogenen Schlüsse hinfällig geworden. An Stelle des Saftreinheitsquotienten ist der Rübenreinheitsquotient

$$\left(\frac{\text{Zuckergehalt der Rübe}}{\text{Trockensubstanzgehalt der Rübe}} \times 100\right)$$

getreten. Die Rübenreinheitsquotienten sind niedriger aber richtiger als die Saftreinheitsquotienten und haben den grossen Vortheil, direct unter einander vergleichbar zu sein.

bei theoretischen Versuchen muss jedoch die Ermittelung der wirklichen Trockensubstanz erfolgen. (Ebenso wie man vom Zuckerquotient spricht, kann man auch den Nichtzuckerquotienten berechnen, $\frac{\text{Nichtzucker}}{\text{Zucker}} \cdot 100$.)

Versuche und Vergleiche zwischen wirklichem und scheinbarem Trockensubstanzgehalt haben ergeben, dass der scheinbare von der Spindel stets zu hoch angegeben wird, dass also der Nichtzuckergehalt zu hoch gefunden wird. Man kommt der Wahrheit ziemlich nahe, wenn man den scheinbaren Nichtzuckergehalt mit 0,8 multiplicirt und den Quotienten hiernach rectificirt.

Will man die wirkliche Reinheit des Saftes ermitteln, so muss die Trockensubstanz direct bestimmt werden, was durch die Wasserbestimmung resp. durch Austrocknung des Saftes geschieht. Man mengt mittelst eines Glasstäbchens eine gewogene Menge Saft mit einer bekannten Menge trocknen Sand, erwärmt anfangs gelinde, dann bei 100° so lange, bis ein constantes Gewicht erzielt ist. Erkaltenlassen im Exsiccator und nachheriges schnelles Wägen ist nothwendig, da der getrocknete Saft begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Aus dem Gewichtsverluste ist der procentische Wassergehalt, und durch Abzug von 100 der Trockensubstanzgehalt zu berechnen. Der Sand zum Austrocknen der Säfte (Füllmassen, Melassen — überhaupt zuckerhaltiger Substanzen) wird durch Schlämmen von Flusssand, Behandeln mit Salzsäure, Waschen, Trocknen und Glühen bereitet.

In der Industrie theilt man den Nichtzucker in zwei Classen, in den anorganischen und den organischen Nichtzucker.

1) Anorganischer Nichtzucker. *Aeltere Methode.* Mit dem Namen anorganischer Nichtzucker bezeichnet man den unverbrennlichen Rückstand, welcher beim Einäschern des Zuckersaftes zurückbleibt; man nennt ihn auch Asche, und bestimmt denselben dadurch, dass eine gewogene Saftmenge in einer Platinschale langsam eingetrocknet und dann vorsichtig verkohlt wird. Die Saftkohle verbrennt nicht vollkommen (brennt sich nicht weiss); es ist deshalb nöthig, dieselbe mit heissem Wasser zu extrahiren und auszukochen, bis sämmtliche lösliche Salze aus der Kohle entfernt sind; dann verbrennt sie nach dem Trocknen rasch und vollständig. Man setzt darauf die durch die Auskochungen erhaltenen Lösungen hinzu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und glüht nicht zu stark. Nach dem Erkalten wägt man und berechnet auf die angewendete Saftmenge.

Methode nach Scheibler. Da die eben erwähnte Methode immerhin umständlich und zeitraubend ist, so bedient man sich in der Praxis vielfach der Scheibler'schen, welche zwar schneller zum Ziele führt, jedoch nicht ganz genau ist und sich für die Weiteruntersuchung des Rückstandes nicht eignet. — Nach derselben wird eine gewogene Menge Saft wie oben eingetrocknet, die eingedickte Masse wird mit 5 bis 6 Tropfen

concentrirter Schwefelsäure versetzt und an einem warmen Orte sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit erhitzt man anfangs gelinde, später stärker in einer Platinmuffel, bis die Asche weiss oder von darin enthaltenem Eisenoxyd röthlich gefärbt ist; keineswegs darf die Asche schwarz oder grau sein, da sonst nicht vollständig verbrannte Kohlenpartikelchen ihr beigemischt sind. Nach dem Wägen zieht man vom gefundenen Werthe $^1/_{10}$ des Betrages ab (oder man multiplicirt die gefundene Menge mit 0,9) als Correction für das höhere Aequivalentgewicht der in Form von Sulfaten gewogenen Salze, den Carbonaten gegenüber.

Es ist eine zur Zeit noch streitige Frage, ob mit dem Abzug von $^1/_{10}$ (oder Multiplication des Werthes mit 0,9) ein der Wirklichkeit entsprechender Ausdruck für die Aschenmenge gefunden ist; in Deutschland neigt man dieser Ansicht im bejahenden Sinne zu und bringt allgemein $^1/_{10}$ in Abzug, während in Frankreich eine andere Ansicht herrscht und allgemein $^2/_{10}$ in Abzug gebracht werden. Die ersterwähnte Methode giebt einem Zweifel in dieser Beziehung nicht Raum.

Man bezeichnet die Asche, welche nach der Scheibler'schen Methode mit Schwefelsäure behandelt ist, mit Asche „gewogen als Sulfat", während die Asche, welche durch directes Einäschern, wie oben beschrieben, gewonnen ist, mit Asche „gewogen als Carbonat" bezeichnet wird.

In der Asche finden sich die Elemente Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan, welche an Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure gebunden sind, ausserdem Kaliumchlorid, Natriumchlorid. Den grössten Antheil bilden Alkalicarbonate (Natrium- und Kaliumcarbonat), welche aus Verbindungen der Alkalien mit organischen Säuren herrühren und beim Verbrennen in Carbonate verwandelt sind. Die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandtheile geschieht nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Hinsichtlich der Löslichkeit lässt sich die Asche eintheilen in: a) in Wasser lösliche; b) in Wasser unlösliche, aber in Salzsäure lösliche, und c) in Salzsäure unlösliche.

In der Praxis begnügt man sich meistens mit der Untersuchung des in Wasser löslichen Theils. Diese geschieht entweder durch Titrirung mit Normalsäure und Umrechnung auf Kaliumcarbonat oder dadurch, dass man den Gehalt an Chlor bestimmt und denselben auf Kaliumchlorid berechnet, gleichviel, ob ein grosser Theil des Chlors an Natrium gebunden ist.

2) Der organische Nichtzucker. Die Untersuchung desselben ist im Anhang dieses Capitels, S. 304 ff., ausführlich beschrieben.

Rückstände der Saftgewinnung. Uebersicht. Je nach der Art der Saftgewinnung enthalten die Rückstände eine mehr oder weniger grosse Menge zuckerführenden — wenn auch verdünnten — Saft. Weil sich diese Mengen der Fabrikation entziehen, ist eine häufige Controlirung geboten, um diese Verluste nicht zu sehr anwachsen zu lassen.

Für den normalen Fabrikbetrieb handelt es sich vor allem um die Ermittelung des Zuckergehaltes, während die Futterwerthsbestimmungen der Rückstände von Seiten der landwirthschaftlichen Versuchsstationen vorgenommen werden. Oftmals ist auch der Wassergehalt der Rückstände durch vorsichtiges Trocknen in bekannter Weise zu bestimmen.

(Stickstoffgehalt.) Obwohl die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nicht regelmässig Gegenstand der Laboratorien der Zuckerfabriken ist, wird eine solche vorgenommen werden müssen, sobald man den Futterwerth resp. den Gehalt an Albuminaten feststellen will. Man führt dieselbe mit ganz trockenem Material in feingepulvertem Zustande nach der bekannten Will und Varrentrapp'schen Methode durch Glühen mit Natronkalk (siehe Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl.) oder nach der bequemen von Wilfahrt verbesserten Kjeldahl'schen Methode [1]) aus. Die gefundene Stickstoffmenge berechnet man nach Multiplication mit dem Factor 6,25 auf Albuminate.

(Zuckergehalt.) Diesen ermittelt man entweder durch Polarisation oder durch Inversion. Die letztere Methode wird zwar häufig benutzt, weil von Vielen die Richtigkeit der Polarisation bei so geringen Zuckermengen geleugnet wird, hat aber auf alle Fälle den Nachtheil, welcher oben bei der Traubenzuckerbestimmung erläutert worden ist. Die Bestimmung geschieht dann durch die Gewichtsmethode. Ein Theil Saft wird mit Bleiessig geklärt, mit Natriumsulfat zur Fällung des Bleiüberschusses versetzt und mit Salzsäure invertirt, um nachher mit Natriumcarbonat neutralisirt zu werden. Die Lösung wird mit Fehling'scher Lösung wie üblich, siehe unter „Invert- und Traubenzucker" (S. 142 ff.), behandelt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird im Wasserstoffstrome reducirt und als metallisches Kupfer gewogen. Nach der Allihn'schen Tabelle ist die entsprechende Invertzuckermenge zu berechnen und diese mit 0,95 zu multipliciren; die erhaltene Menge entspricht dann der gesuchten Rohrzuckermenge, welche procentisch umzurechnen ist.

1) Diffusionsrückstände (so wie solche, welche vom Macerationsverfahren herrühren) werden in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und durch eine kräftig wirkende Presse abgepresst. Der erhaltene Saft wird nach dem Klären mit Bleiessig polarisirt. (Volummethode: 50 ccm + $^1/_{10}$ Blei; das am Polarimeter abgelesene Resultat muss um $^1/_{10}$ vermehrt werden, 1^0 am Polarimeter = 0,26 Proc. Zucker.) Der im Saft gefundene Zuckergehalt wird auf die Schnitzel dadurch berechnet, dass man den Saftgehalt derselben ermittelt. Dieser wird allgemein zu 95 Procent angenommen, das Polarisationsresultat ist deshalb mit 0,95 zu multipliciren.

Die Polarisation wird meistens, da es sich nur um geringe Zuckermengen handelt, im 400 mm-Rohr ausgeführt. Nöthig ist, diese mit Blei-

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 22, 366. Chemisch. Centralblatt 1885, 17, 113.

acetat geklärten Säfte schnell zu filtriren und zu polarisiren, da sich dieselben häufig trüben (Bildung von Bleicarbonat); durch Zusatz eines Tropfens Essigsäure wird letzteres meistens vermieden. Nach Stammer's Vorschlag untersucht man die ausgelaugten Schnitzel in der Praxis vielfach in der Art, dass dieselben auf der Schnitzelmühle (siehe oben) zerkleinert werden und dass nun eine beliebige Probe des sogenannten geschliffenen Breies mit wenig Bleiessig versetzt („gut gemischt") und auf ein Filter gebracht wird. Es läuft rasch eine genügende Menge geklärten oder leicht zu klärenden und leicht zu polarisirenden Saftes ab. Die abgelesenen Grade ergeben nach Multiplication mit 0,26048 (bei Anwendung der 200 mm-Röhre) den Zuckergehalt des Saftes in Procenten.

Der Brei nimmt bei der Vermischung mit Bleimischung eine veränderte Beschaffenheit an, wird körnig und trockener und entlässt in diesem Zustande seinen Saft mit grosser Leichtigkeit und meist so hell, dass er direct polarisirt werden kann, anderenfalls genügen einige Tropfen Essigsäure. Selbstverständlich kann man auch den mit Bleiessig vermischten Brei noch mit einer Presse auspressen und den Saft dann wie üblich mit Bleiessig versetzen und 100 ccm polarisiren.

2) Diffusionsabflusswässer. Die Abflusswässer, welche aus den Diffuseuren oder den Macerationsgefässen fliessen, werden ebenfalls direct im 400 mm-Rohr polarisirt, oder vor der Polarisation unter Zusatz von etwas Kalilauge auf $^1/_3$ oder $^1/_2$ des ursprünglichen Volums durch Eindampfen auf dem Wasserbade eingeengt. Vor der Polarisation ist selbstverständlich mit Essigsäure zu neutralisiren und mit Bleiacetat zu klären. Das Resultat ist durch 3 bezw. 2 zu dividiren.

Die Abflusswässer schwanken je nach der Arbeitsmethode zwischen 10 bis 130 Proc. vom Rübengewicht; im Allgemeinen dürfen dieselben mehr als 0,2 Proc. Zucker nicht enthalten. Die Rückstände betragen bei Diffusion und Maceration der Menge noch circa 85 Proc. des Rübengewichtes; es ist in den Fabriken üblich, den Zuckerverlust, welchen man bei der Saftgewinnung erleidet, gleich auf Rübe zu berechnen. Man erhält den Verlust an Zucker dadurch, dass man die Zuckermenge der Schnitzel mit 0,85 multiplicirt, oder noch einfacher, indem man die effective Polarisation des Saftes der Schnitzel mit 0,80 multiplicirt. Der Verlust durch die Schnitzel soll bei der Diffusion im Allgemeinen die Zahl 0,3 bis 0,4 Proc., auf Rübe berechnet, nicht überschreiten.

Bei gewöhnlichen Vergleichen ist eine solche Berechnung überflüssig, man kann sich stets mit dem Saftzuckergehalt begnügen und denselben auch als erlittenen Verlust betrachten und beurtheilen.

3) Rückstände, herrührend vom Pressverfahren (hydraulische Pressen, Walzenpressen verschiedener Constructionen, Hoppe'sche Filterpressen etc.). Diese werden derartig untersucht, dass man genau 100 g in einem vorher mit Glasstab tarirten Becherglase abwägt und so viel

Wasser hinzufügt, dass durch Umrühren mit dem Glasstab ein dünner Brei entsteht. Man digerirt nun einige Zeit auf dem Wasserbade und bestimmt nach dem Erkalten die zugesetzte Menge Wasser. Die wässerige Flüssigkeit wird durch ein Tuch gegossen, ausgedrückt und ausgepresst; 100 ccm des gewonnenen Presssaftes werden mit 10 ccm Bleiacetat geklärt und polarisirt. Der gefundene Zuckergehalt bezieht sich jedoch nicht allein auf das zugesetzte Quantum Wasser sondern auch auf das in den Rückständen enthaltene. Zur Zuckerermittelung ist deshalb auch die Kenntniss des Wassergehaltes nöthig, welcher durch einfache Trocknung bei 100 bis 110° gefunden wird. Der Wassergehalt wird der Wassermenge zugezählt. Hätte man z. B. zu 100 g Pressling, welche einen Wassergehalt von 72,5 Proc. gezeigt, 500 g Wasser hinzugesetzt, so wäre die totale Saftmenge 572,5 g; hätten nun ferner 100 ccm Saft, mit 10 ccm Bleiacetat geklärt, am Polarimeter nach der Correction 3,3 polarisirt, entsprechend 0,858 Proc. Zucker in 100 ccm ($3,3 \times 0,26$), so würden in den Pressrückständen 4,9 Proc. Zucker enthalten gewesen sein. ($100 : 0,858 = 572,5 : x$.) Wären nun bei einem Verfahren von diesen Rückständen 20,3 Proc. vom Rübengewicht bei der Fabrikation gewonnen worden, so hätte man nach diesem Verfahren 0,995 Proc. Zucker, auf Rübe berechnet, verloren. ($100 : 4,9 = 20,3 : x$.) Der Verlust an Zucker auf Rübe berechnet schwankt bei den verschiedenen Methoden; er beträgt beim hydraulischen Pressverfahren 0,8 bis 1,5 Proc. (wird der Rückstand nochmals aufgemaischt und wird zweimal gepresst, so beträgt der Verlust 0,7 bis 1 Proc.), bei den verschiedenen Walzenpressverfahren 0,5 bis 1,3 Proc., beim Hoppe'schen Filterpressverfahren 0,3 bis 0,6 Proc.

Zu beachten ist bei Untersuchung der Pressrückstände, dass ein gutes Durchschnittsmuster genommen wird; die Presskuchen am Rande sind feuchter und zuckerhaltiger als die Mittelstücke. Liegen nicht feuchte und frische Presslinge sondern getrocknete Rückstände vor — der Zuckergehalt derselben vermindert sich sehr rasch durch Zersetzung und Gährung —, so ist es nöthig, den durchschnittlichen Wassergehalt der Rückstände zu wissen. Wäre derselbe wie oben angegeben 70 Proc., so hätte man zur Untersuchung nur 30 g anstatt 100 g (100—70) der getrockneten Rückstände abzuwägen, wenn das Resultat für die ursprüngliche Substanz gelten soll.

Scheidung und Saturation. 1) *Kalk.* Die Scheidung der Säfte wird durch Calciumhydroxyd bewirkt; von welcher Beschaffenheit dasselbe sein soll, und wie die Untersuchungen desselben auszuführen sind, ist bereits unter Kalk bei den Hülfsrohstoffen (S. 222) angegeben worden. Der Kalk selbst wird trocken oder in Form von Kalkmilch angewendet. Um die nöthige Menge der zu verwendenden Kalkmilch zu erfahren, muss dieselbe auf ihren Gehalt an Calciumoxyd untersucht werden. Die Bestimmung erfolgt mittelst Aräometer. Die auf Lunge's Veranlassung

von Blattner[1]) entworfene nachstehend mitgetheilte Tabelle lässt aus dem specifischen Gewicht den Gehalt an Calciumoxyd ersehen.

Grad Beaumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch g	CaO in 1 Liter g	CaO Gewichtsprocente	Grad Beaumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch g	CaO in 1 Liter g	CaO Gewichtsprocente
1	1007	7,5	0,745	16	1125	159	14,13
2	1014	16,5	1,64	17	1134	170	15,00
3	1022	26	2,54	18	1142	181	15,85
4	1029	36	3,50	19	1152	193	16,75
5	1037	46	4,43	20	1162	206	17,72
6	1045	56	5,36	21	1171	218	18,61
7	1052	65	6,18	22	1180	229	19,40
8	1060	75	7,08	23	1190	242	20,34
9	1067	84	7,87	24	1200	255	21,25
10	1075	94	8,74	25	1210	268	22,15
11	1083	104	9,60	26	1220	281	23,03
12	1091	115	10,54	27	1231	295	23,96
13	1100	126	11,45	28	1241	309	24,90
14	1108	137	12,35	29	1152	324	25,87
15	1116	148	13,26	30	1263	339	26,84

Bei Bestimmung des Volumgewichtes concentrirter Kalkmilch durch Aräometer giebt Blattner folgendes Verfahren an: Man senkt das Aräometer in die in einem nicht zu engen Glascylinder befindliche Kalkmilch und beginnt den Cylinder langsam auf dem Tische zu drehen, so dass derselbe fortwährend kleine Erschütterungen erleidet. Das Aräometer beginnt langsam zu sinken, sobald dies aufhört, liest man ab. Man kann auf diese Weise mittelst einer in Zehntelgrade getheilten Spindel das specifische Gewicht bis auf 0,1 bis 0,3° Bé. dem durch directes Wägen gefundenen annähern. Bringt man einfach das Aräometer in dicke Kalkmilch, so bleibt es stecken, wo man will und man kann ebensowohl 23° wie 30° ablesen. Bei dünner Kalkmilch ist die gleiche Behandlung nicht nöthig, da dieselbe eine leicht bewegliche Flüssigkeit ist; man muss vielmehr schnell ablesen, weil man sonst Gefahr läuft, wegen des Absetzens des Kalkes einen zu niedrigen Grad abzulesen.

2) *Saturationsgase.* Der mit Kalk versetzte Saft wird zur Fällung des Kalkes mit dem Saturationsgase behandelt, welches neben grossen Mengen atmosphärischer Luft Kohlendioxyd enthält; manchmal

[1]) Dingl. pol. Journ. 250, 464.

ist es durch Schwefligsäure oder Schwefelwasserstoff verunreinigt. Das Gas ist um so brauchbarer, je reiner und je reicher es an Kohlendioxyd ist. Man prüft dasselbe dieserhalb qualitativ auf Schwefligsäure und auf Schwefelwasserstoff. Beide Stoffe können selbstverständlich neben einander nicht vorkommen.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Um Schwefligsäure nachzuweisen, bedient man sich des Jodstärkepapieres, welches bei Gegenwart derselben seine blaue Farbe verliert. Schwefelwasserstoff ist durch Bleipapier nachzuweisen, welches bei Gegenwart desselben durch Bildung von Bleisulfid geschwärzt wird.

Kohlendioxyd. Die Bestimmung des Kohlendioxyds, dessen Gehalt je nach Darstellungsweise und nach der Einrichtung der Apparate, welche zur Erzeugung dienen, sehr verschieden sein kann, geschieht dadurch, dass man in einem abgemessenen Volumen des zu prüfenden Gasgemisches das Kohlendioxyd durch Kalilauge vollständig absorbirt. Aus der Volumabnahme ist direct die Menge an CO_2 zu ersehen.

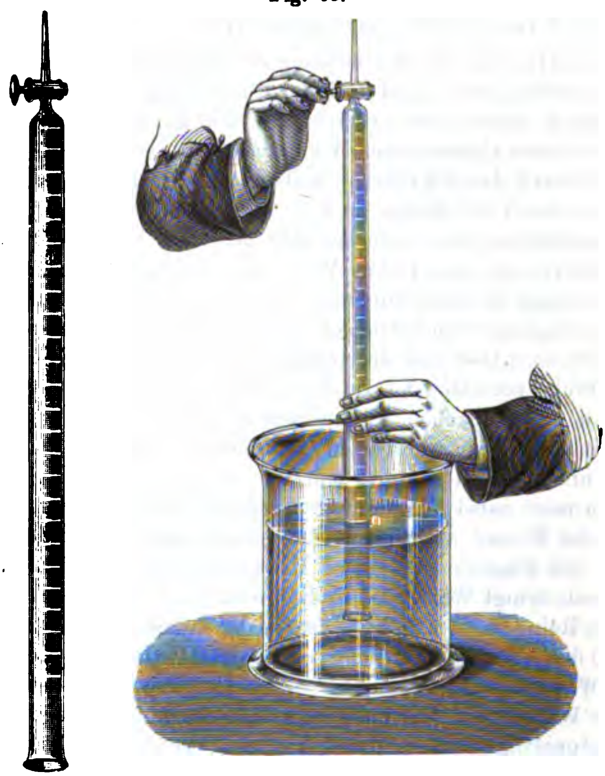
Bei Ausführung des Versuches füllt man eine in 50 oder 100 Grade getheilte Röhre von etwa 15 mm Weite mit dem Saturationsgase, welches sich zweckmässig in einem Gummibeutel befindet, dessen Füllung so geschieht, dass man das dem Betrieb entnommene Gas mehrmals eintreten und wieder ausströmen lässt und den Gummibeutel nach der Füllung mit einer Klemmschraube verschliesst. In die mit dem Gasgemisch gefüllte Röhre bringt man ein Stückchen Kaliumhydroxyd und verschliesst sie unter Wasser mit einem Gummifingerhut, in welchem sich 1 bis 2 ccm Wasser befinden, nimmt die Röhre aus dem Wasser heraus, schüttelt mehrmals um, indem man dabei Erwärmung sorgfältig vermeidet, stellt dieselbe wieder in das Wasser, sobald man der vollständigen Absorption sicher ist und öffnet den Fingerhut langsam. Der absorbirten Menge Kohlendioxyd entsprechend, dringt Wasser in die Röhre ein und man erfährt, falls eine 100gradige Röhre angewendet wurde, aus der Volumabnahme (ausgedrückt in Graden) direct den raumprocentigen Gehalt des Gases an Kohlendioxyd.

Das Wasser, welches man als Sperrflüssigkeit anwendet, kann gewöhnliches Wasser sein, nur muss man dasselbe vorher mit Kohlendioxyd vollständig gesättigt haben, damit es beim Versuche nicht noch davon absorbirt. Gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit auzuwenden, wie vielfach vorgeschlagen, ist nicht anzurathen, da eine derartige Lösung noch reichlich Kohlendioxyd aufnimmt.

Stammer's Apparat. Einen einfachen Apparat zur Bestimmung hat Stammer in seinem Lehrbuch für Zuckerfabrikation (Braunschweig 1870, S. 406) beschrieben. Die Einrichtung desselben dürfte aus der Abbildung leicht zu ersehen sein (Fig. 65 a. f. S.). Der Apparat, welcher vielfach in Zuckerfabriken verbreitet ist, besteht aus einer mit Hahn versehenen calibrirten Röhre. Dieselbe wird, mit Wasser gefüllt, in den Wasser enthaltenden Glascylinder gestellt. Mittelst übergestülpten

Gummischlauches leitet man das Saturationsgas bei geöffnetem Hahn in die Röhre ein und lässt dasselbe einige Minuten lang die Röhre und die Sperrflüssigkeit durchströmen. Nach Schluss des Glashahnes ist die Röhre gefüllt, man trägt nun Sorge, den Nullpunkt einzustellen, indem man den Hahn vorsichtig öffnet und so viel Gas entweichen lässt, bis das Wasser auf 0^0 steigt; ist dies der Fall, so sind in der Röhre 50 eventuell 100 ccm Saturationsgas eingeschlossen. Man verfährt nun ganz in der Weise, wie oben beschrieben ist und liest, nachdem man den Wasserstand

Fig. 65.

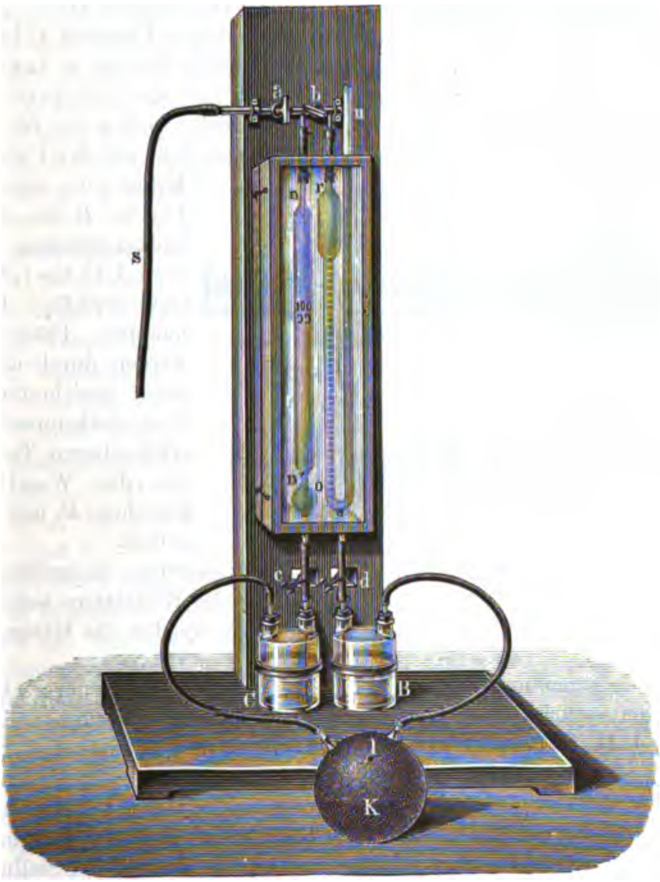


im Cylinder mit dem der Röhre ins Gleichgewicht gebracht hat, die Anzahl Grade ab, welche von dem ursprünglichen Gasvolum absorbirt sind; die Verdoppelung derselben (bei Anwendung von 50 ccm Gas) giebt den Procentgehalt des Saturationsgases an Kohlendioxyd an.

Scheibler's Apparat. Da die Handhabung des Kaliumhydroxyds immerhin eine nicht angenehme Manipulation ist, so hat Scheibler einen zwar weniger einfachen Apparat ersonnen, welcher aber angenehm und sicher beim Gebrauch ist und welcher sich jetzt in den meisten deutschen Zuckerfabriken vorfindet.

Nach **Scheibler's**[1]) eigener Beschreibung besteht der Apparat aus zwei calibrirten Glasröhren *nn'* und *rou*, welche beide von einem Glasgehäuse umgeben sind. Letzteres dient dazu, beide Röhren gegen durch Luftströmungen bedingten Temperaturwechsel während der Versuche möglichst zu schützen. Die Röhre *nn'* (Messröhre) in Fig. 66 stellt eine Vollpipette dar, welche zwischen ihren dem Glase aufgeätzten

Fig. 66.



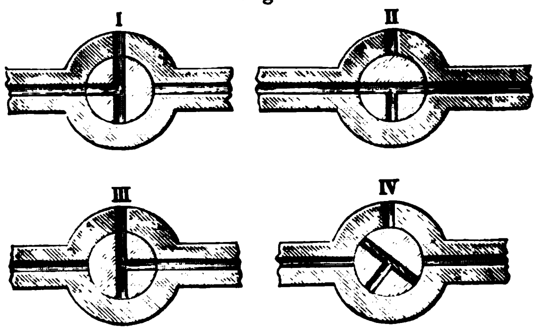
Marken *n* und *n'* genau 100 ccm Inhalt besitzt; sie dient zum Abmessen des zu prüfenden Saturationsgases. Die andere zweischenklige Röhre *rou* (Absorptionsröhre) fasst in dem Schenkel linker Hand zwischen den eingeätzten Punkten *ru* und *o* ebenfalls 100 ccm und ist von *o* an nach auf-

---

[1]) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der in den Saturationsgasen enthaltenen Kohlensäure von Dr. **Carl Scheibler.**

wärts bis zu dem aufgesetzten erweiterten Cylinder in 40 ccm (mit Unterabtheilungen von je $^1/_5$) getheilt. Dieses geringe Volum genügt, da erfahrungsmässig die Saturationsgase einen Kohlendioxydgehalt von 40 Vol.-Procenten nie erreichen. Der Schenkel *u* rechter Hand ist ein gerades, ungetheiltes, oben offenes Glasrohr; es dient als Druckregulator, um ein in den Schenkel *rou* eingeschlossenes Gas unter dem Drucke des Barometerstandes abmessen zu können. Beide Röhren *nn'* und *rou* führen mit ihren unteren Enden mittelst Kautschukverbindungen, welche Quetschhähne besitzen, bis auf den Boden der zweihalsigen Flaschen *C* bezw. *B*. Diese Flaschen bilden die verschlossenen Behälter für die in Anwendung kommenden Flüssigkeiten und zwar ist die mit der Vollpipette *nn'* in Verbindung stehende Flasche *C* mit Wasser, welches vorher ein- für allemal mit Kohlendioxyd gesättigt ist [1]), gefüllt, während die mit der U-förmigen Röhre *rou* verbundene Flasche *B* eine Kaliumhydroxydlösung von etwa 1,25 bis 1,30 spec. Gew. enthält. Die genannten Flüssigkeiten werden durch die nach vorn gerichteten, mit Kautschukstöpseln verschliessbaren Tubulaturen der Woulf'schen Flaschen *B* und *C* angefüllt.

Fig. 67.



Die oberen Enden *n* und *r* der beiden calibrirten Messröhren sind mit zwei Ausgängen eines am oberen Theile des Holzstativs befestigten, dreischenkligen Metallrohres direct verbunden, welches die Hähne *a* und *b* besitzt.

Der letztgenannte Hahn *b* ist ein Deiwegehahn, dessen verschiedene Stellungen (welche an derjenigen des Hahnwirbels erkennbar sind) in Fig. 67 I, II, III und IV sich besonders abgebildet finden.

Bei der Hahnstellung I steht die Vollpipette *nn'* mit der äusseren Luft (durch eine obere freie Ausgangsöffnung im Hahne) in Verbindung; bei der Stellung II communiciren die Röhren *nn'* und *rou* mit einander, während die obere Ausgangsöffnung verschlossen ist, bei der Stellung III steht der Schenkel *rou* mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung. Giebt man endlich dem Hahnwirbel die in der Stellung IV angegebene Drehung von 45° Neigung, so sind alle Verbindungen gegen einander abgeschlossen.

---

[1]) Das hierzu erforderliche, Kohlensäure enthaltende Wasser bereitet man sich in der Weise, dass man durch eine genügende Menge von destillirtem Wasser einige Zeit hindurch Kohlendioxyd (aus Kreide und Salzsäure entwickelt) oder gewöhnliches Saturationsgas leitet.

Der dritte Ausgang des oben befestigten Metallrohres, der den Hahn *a* trägt, ist mit einem Gummischlauch *s* verbunden, welcher die Bestimmung hat, das zu untersuchende Gas in die Vollpipette *nn'* zu führen. Das freie Ende dieses Schlauches wird mit einem Gasauslasshahn verbunden, der am zweckmässigsten hinter der Kohlensäurepumpe an der Leitung nach den Saturationsgefässen angebracht ist, woselbst dann auch der ganze Apparat seinen Stand erhält. Da das Saturationsgas hinter der Pumpe bekanntlich unter Druck steht, so ist es zweckmässig, dasselbe beim Nichtgebrauch des Apparates durch den Schlauch *s* und durch den Dreiwegehahn in der Stellung II fortdauernd austreten zu lassen; man hat alsdann bei Anstellung eines Versuches jederzeit von dem kurz vorher erzeugten Gase zur Untersuchung vor sich. Der hierdurch bedingte kleine Verlust an Saturationsgas durch dauernde Ausströmung am Dreiwegehahn kann im Fabrikbetriebe nicht in Betracht kommen.

Um die Röhren *nn'* und *rou* beziehentlich mit den in den Flaschen *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten bequem füllen zu können, dient eine Kautschukkugel *K*, welche durch Kautschukröhren mit den Flaschen *B* und *C* in Verbindung steht. Drückt man diese Kugel mit der Hand zusammen, während man die kleine Oeffnung *l* auf derselben mit dem Daumen verschlossen hält, so befindet sich die Luft in beiden Flaschen *B* und *C* unter Druck und die darin enthaltenen Flüssigkeiten werden in die Röhren *nn'* und *rou* aufsteigen, sobald man den Quetschhahn *c* oder *d* öffnet. — Die Entleerung der Röhren erfolgt ohne Mitanwendung der Kugel *K* durch einfaches Ablaufenlassen beim Oeffnen der Quetschhähne *c* und *d*.

Die Bestimmung der Kohlendioxydmenge in dem Saturationsgase geschieht folgendermaassen: Man füllt zunächst die beiden Röhren *nn'* und *rou* mit den betreffenden, in den Flaschen *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten bis zu den Marken *n* und *r* mit Hülfe der Kugel *K* an. Zu dem Ende (beispielsweise um die Vollpipette *nn'* zu füllen) schliesst man den Hahn *a*, giebt dem Dreiwegehahn die Stellung Fig. I, öffnet den unteren Quetschhahn *c* und drückt mit der Hand die Kautschukkugel *K* zusammen, wodurch die Flüssigkeit in die Röhre *nn'* tritt, diese von unten nach oben allmälig füllend; sobald dann der Flüssigkeitsstand in der Röhre die Marke *n* erreicht hat, schliesst man den Hahn *c* (oder man kann auch die Flüssigkeit über die Marke *n* hinausdrücken, bevor man den Quetschhahn *c* schliesst, um dann durch leises Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke wieder abfliessen zu lassen). In gleicher Weise füllt man die zweischenklige Röhre *rou* bis zur Marke *r* mit Kalilauge an, indem man dem Dreiwegehahn die Stellung der Fig. III ertheilt, den Quetschhahn *d* öffnet und die Kugel *K* zusammenpresst. Zur Einfüllung des zu prüfenden Gases in die Vollpipette *nn'* wird der an der Leitung angebrachte Haupthahn, sowie der Hahn *a* geöffnet; man giebt dem Dreiwegehahn *b* die Stellung der Fig. IV und lässt so lange Gas

durch den Kautschukschlauch *s* hindurch bei *b* in die Atmosphäre austreten, bis man sicher sein kann, dass der Schlauch *s* sowohl wie die obere Metallröhre bei *a* und *b* mit dem Gase erfüllt sind. Um jedoch sicher zu sein, dass auch in der Glasröhre *nn'* oberhalb der Marke *n* alle Luft ausgetrieben ist, füllt man diese Röhre ein- oder zweimal mit dem Saturationsgase an und bläst dasselbe durch die obere Auslassöffnung am Dreiwegehahn wieder aus. Dies geschieht wie folgt: Man schliesst den Dreiwegehahn (durch Schrägstellung, Fig. IV) und öffnet bei offen stehendem Hahn *a* den unteren Quetschhahn *c*, worauf sich von selbst die Röhre *nn'* mit Gas anfüllt. Alsdann schliesst man *a*, öffnet den Dreiwegehahn *b* (Stellung Fig. I) und presst die Kugel *K* zusammen, damit das Gas in die Luft entweichen kann. Ist dies, wie bemerkt, zweimal geschehen, so kann der eigentliche Versuch beginnen. — Man schliesst zu dem Ende den Dreiwegehahn (durch Schrägstellung, Fig. IV), öffnet *a* und *c* und lässt so viel des zu prüfenden Gases in die Röhre *nn'* einströmen, dass nicht allein diese selbst, sondern auch noch die unterhalb *n'* angeblasene kleine Glaskugel damit angefüllt ist, die Sperrflüssigkeit mithin unterhalb dieser Glaskugel steht. Alsdann schliesst man den Hahn *a* vollständig ab und drückt durch Zusammenpressen der Kautschukkugel *K*, bei offenem Hahne *c*, die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke *n'* (oder etwas darüber hinaus, um den Ueberschuss ablaufen zu lassen) in die Höhe und schliesst alsdann auch den Hahn *c*. In Folge dieser letzteren Operation ist das in der Röhre *nn'* eingeschlossene Gas um das Volumen der Glaskugel verdichtet und es genügt alsdann, den Dreiwegehahn *b* nur auf die Dauer von 1 bis 2 Secunden zu öffnen, um den Gasüberschuss aus der Röhre *nn'* in die Atmosphäre austreten zu lassen, d. h. das in der Röhre *nn'* befindliche Gas mit dem herrschenden Luftdruck in Uebereinstimmung zu bringen [1]). Ist dies geschehen, so giebt man dem Dreiwegehahn die Stellung von Fig. II, wodurch die Röhre *nn'* in Communication tritt mit der vorher bis zur Marke *r* mit Kalilauge angefüllten Röhre *rou*. Man lässt nun durch Oeffnen des Quetschhahnes *d* die in dem Rohrschenkel *u* befindliche Kalilauge fast vollständig abfliessen, um so Raum zu gewinnen für die Hinüberdrückung des in der Vollpipette *nn'* befindlichen Saturationsgases. Ist dies geschehen, so drückt man bei geöffnetem Quetschhahn *c* so viel des in *nn'* befindlichen Gases in die Röhre *rou* hinüber, als das Steigen der Kalilauge in dem Schenkel *u* ohne überzugiessen gestattet, lässt hierauf das Gas wieder nach *nn'* zurücktreten u. s. w., d. h. man versetzt durch Drücken und Loslassen der Kugel *K* die Kalilauge in der Röhre *u* in eine etwa 10 bis 12 Mal wiederholte auf- und niedersteigende Bewegung, wodurch die Absorption des Kohlendioxyds in dem Schenkel *ro* wesent-

---

[1]) Dies ist für die Genauigkeit der Messung durchaus erforderlich, zu welchem Zwecke denn auch die, eine Verdichtung ermöglichende, kleine Glaskugel unterhalb *n'* angeblasen ist.

lich beschleunigt wird[1]). Schliesslich drückt man das gesammte Gas bis zur Marke *n* in das Absorptionsrohr *ro* hinüber, schliesst den Quetschhahn *c*, stellt die Kalilauge in beiden Schenkeln der Röhre *rou* auf gleiche Höhe ein (durch Abfliessenlassen oder Einpressen von Kalilauge durch den Hahn *d*), schliesst zunächst auch den Dreiwegehahn *b* (durch Schrägstellung, Fig. IV) und liest zuletzt den Stand der Kalilauge an der Scala der getheilten Röhre ab.

Die an der Scala abgelesene Zahl drückt dann ohne weitere Correction den Kohlendioxydgehalt des untersuchten Saturationsgases in Volumprocenten aus. Vielfach verwendet man jetzt die gasförmige Schwefligsäure, welche durch Verbrennen von Schwefel unter Durchleitung von Luft gewonnen wird, als Saturationsgas (III. Saturation); eine Untersuchung desselben auf den Gehalt an SO_2 findet meistens nicht statt.

3) *Saturationsschlamm* (Scheideschlamm). Dieser besteht wesentlich aus Calciumcarbonat, enthält aber auch alle durch Calciumhydroxyd abscheidbaren Stoffe (Calciumsalze der organischen Säuren, stickstoffhaltige Verbindungen, u. a.); rührt derselbe von der III. Saturation, welche mit Schwefligsäure ausgeführt worden ist, her, so enthält derselbe neben anderen Stoffen hauptsächlich Calciumsulfit. Zur Untersuchung des Schlammes, welche sich nur auf Ermittelung des Wasser-, des Zucker- und des Stickstoffgehaltes erstreckt, bedient man sich in den Fabriken meistens des von Scheibler[2]) angegebenen Verfahrens.

Wasserbestimmung. In einer gut durchgemischten Schlammprobe bestimmt man den Wassergehalt derselben nach üblicher Methode[3]).

Zuckerbestimmung. α) 50 g der Schlammprobe verreibt man mit Wasser in einer Porcellanschale zu einem dünnen völlig gleichmässigen Brei, spült denselben ohne Verlust in eine vorher tarirte Flasche und stellt durch Wägen die Menge des zugefügten Wassers fest, welche meistens etwa 300 g betragen wird. In diese Flüssigkeit leitet man durch Chlorcalcium getrocknetes Kohlendioxyd ein (Fig. 68 a. f. S.) (indem man den Kolben öfters umschwenkt), um das noch vorhandene Calciumoxyd in Calciumcarbonat überzuführen und um vorhandenen Zuckerkalk zu zerlegen und in Lösung zu bringen. (Leitet man ge-

---

1) Hierbei hat man Sorge zu tragen, dass die Kalilauge in *u* nicht zu tief sinkt, weil dadurch atmosphärische Luft in den Schenkel *or* von unten eintreten und der Versuch misslingen würde.

2) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches **19**, 828.

3) Der Fehler, mit dem die, auf diese Weise durchgeführte, Wasserbestimmung behaftet ist — durch Ueberführung von kleinen Quantitäten Aetzkalk in Carbonat durch das Kohlendioxyd der Luft —, derselbe ist so gering, dass er für technische Zwecke vollkommen vernachlässigt werden kann. Handelt es sich um ganz genaue Wasserermittelungen, so müsste der Schlamm allerdings in einem Strome wasser- und kohlendioxydfreier Luft in einer geeigneten Vorrichtung bei höherer Temperatur getrocknet werden.

wöhnliches, meist feuchtes Saturationsgas ein, so muss selbstverständlich die Ermittelung des Wasserzusatzes nach dem Einleiten vorgenommen werden.)

Wird das zugeleitete Kohlendioxyd von der Flüssigkeit nicht mehr aufgenommen, so filtrirt man unter möglichster Vermeidung von Verdunstung. Das klare, neutralisirte Filtrat wird unter Zusatz von Bleiessig und nach abermaliger Filtration wie üblich polarisirt.

Beispiel. Wären von einem Schlamm, welcher einen Wassergehalt von 45 Proc. gehabt hätte, 50 g mit 310,7 g Wasser vermischt, so würden (310,7 + 22,5 g) 333,2 g Wasser vorhanden sein, in welchem der Zucker nach der Behandlung mit Kohlendioxyd sich gelöst befände. Hätten nun 100 ccm dieser Lösung + $^1/_{10}$ ccm Bleilösung am Polarimeter 1,7° polarisirt, so wäre der Zucker-

Fig. 68.



gehalt der Lösung (1,7 + 0,17) × 0,26048 = 0,49 Proc.; wenn nun in 100 ccm 0,49 Proc. Zucker waren, so mussten in 333,2 g 1,63 g, in 100 g Schlamm 3,26 g Zucker vorhanden sein.

Bei der Berechnung ist darauf zu achten, dass der in 100 Theilen der Lösung gefundene Zuckergehalt auf das ganze zugesetzte Wasser plus derjenigen Menge Wasser, welche die Feuchtigkeitsbestimmung des Schlammes ergiebt, bezogen wird.

β) Eine elegante und wenig umständliche Methode der Zuckerbestimmung des Scheideschlammes hat A. Nord[1]) beschrieben. Derselbe führt sie mit Hülfe des neuen Scheibler'schen Extractionsapparates aus. Sind 26,048 g Schlamm — um jede Rechnung zu vermeiden — in die Extractionsröhre in kleinen Stückchen eingeführt, so wird Kohlendioxyd eingeleitet. Nord verschliesst hierauf die Röhre mit Gummistopfen vollständig und lässt sie 12 Stunden ruhig liegen; nach dieser Zeit soll das in der Röhre befindliche Kohlendioxyd den Zucker-

---

[1]) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 2, 191.

kalk und etwa noch vorhandenen Aetzkalk vollständig zersetzt haben. Man extrahirt nun mit Alkohol auf gewöhnliche, bei Besprechung des Scheibler'schen Verfahrens näher beschriebene Weise und polarisirt. Ist die zu polarisirende Flüssigkeit zu 100 ccm aufgefüllt, so werden durch die am Polarimeter abgelesenen Grade die Procente des im Schlamm enthaltenen Zuckers ausgedrückt. (Bei 50 ccm Flüssigkeit ist das Resultat durch 2 zu dividiren.)

γ) Eine schnell auszuführende, wenn auch nicht ganz, doch für technische Zwecke hinreichend genaue Methode rührt von Sidersky her [1]).

Man bringt 50 g frischen Schlamm der gut durchgemischten Probe in eine Reibschale, verrührt mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei und bringt letzteren ohne Verlust in einen 200 ccm-Kolben, fügt einige Tropfen Rosolsäure und dann so viel Essigsäure hinzu, bis die rothe Färbung nach öfterem Umschwenken eben verschwindet. Auf diese Weise ist der vorhanden gewesene Zuckerkalk zersetzt, nicht aber der Hauptbestandtheil des Schlammes, das Calciumcarbonat, welches als unlöslicher Bodensatz in der Flüssigkeit verbleibt. — Zur Klärung versetzt man mit 5 ccm Bleiessig, füllt, nachdem der Schaum verschwunden ist, zur Marke auf, mischt, filtrirt und polarisirt. — Die abgelesenen Grade (Scala Soleil-Scheibler-Ventzke) geben bei den angegebenen Mengenverhältnissen direct den Procentgehalt des Schlammes im Zucker an.

Die Berechnung stützt Sidersky auf folgende Betrachtung. Der Pressschlamm enthält im frischen Zustande meistens circa 50 Proc. in Wasser unlösliches Calciumcarbonat.

Wird das specifische Gewicht desselben zu 2,9 ccm genommen, so nehmen die in 50 g Schlamm enthaltenen 25 g Calciumcarbonat einen Raum von 8,62 ccm ein. $(2{,}9 : 1 = 250 : x.)$ — Beim Auffüllen des 200 ccm-Kolbens waren also nicht 200 ccm Flüssigkeit in demselben enthalten, sondern nur $200 - 8{,}62 = 193{,}38$ ccm, welche den in 50 g Schlamm enthaltenen Zucker in Lösung hielten.

Um aber bei Anwendung eines 200 ccm-Kolbens direct Procente Zucker am Apparat ablesen zu können, ist es nöthig, das doppelte Normalgewicht $26{,}048 \times 2 = 52{,}096$ g abzuwägen, nach dem oben berechneten Volum aber nur

$$\left(200 : 52{,}096 = 191{,}38 : 5;\ x = \frac{52{,}096 \times 191{,}38}{200} =\right) 49{,}85 \text{ g},$$

statt welcher meistens, ohne wesentlichen Fehler, 50 g abgewogen werden. Selbst bei einem Mehr- oder Mindergehalt von 10 Proc. Calciumcarbonat im Schlamm würde sich das Resultat, wie leicht eine Rechnung beweisen kann, erst in der zweiten Decimale um 0,05 Proc. mindern. Die Methode weicht also nur um ein Geringes im Resultate von dem nach der

---

[1]) Sidersky, Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie etc., 15. Sept. 1884.

umständlichen Scheibler'schen Methode gefundenen ab und ist deshalb sehr empfehlenswerth.

Stickstoffbestimmung. Der Stickstoffgehalt des Schlammes wird auf gewöhnliche Weise (Varrentrapp-Will oder Kjeldahl) im getrockneten und fein gepulverten Material bestimmt. Derselbe wird mit dem Factor 6,25 multiplicirt und als Proteïn- (Eiweiss-) Substanz angesehen; er kann als Anhaltspunkt für den Effect der Kalkscheidung genommen werden.

4) *Säfte.* Die Scheidesäfte (erste und zweite Saturation) werden regelmässig untersucht. Man ist bestrebt, die Reinheit derselben festzustellen vor und nach der Scheidung, um einen Anhaltspunkt für die Wirkung derselben zu haben.

Bestimmung der Trockensubstanz. Es ist räthlich — sollen die Reinheitsquotienten Werth haben — die wirklichen Quotienten zu ermitteln, also die wirkliche Trockensubstanz festzustellen (siehe oben beim Saft ausführlich).

Zuckerbestimmung. Die Polarisation der Säfte geschieht wie gewöhnlich, nur müssen diese Säfte, wie überhaupt sämmtliche alkalischen Säfte, vor der Polarisation mit Essigsäure neutralisirt werden, da die Alkalien in Zuckerlösung eine Minderpolarisation erzeugen. Sämmtliche zur Untersuchung dienenden Säfte müssen klar sein und dürfen Kalktheilchen suspendirt nicht enthalten; es ist deshalb anzurathen, dieselben jedesmal vor der Untersuchung zu filtriren.

Bestimmung der Alkalität. Unter Alkalität versteht man in der Zuckerfabrikation die alkalische Reaction der Fabrikproducte, ohne weitere Berücksichtigung, welche alkalischen Stoffe die Eigenschaft hervorbringen. Da nun in erster Linie der Aetzkalk die Säfte alkalisch reagiren macht, so bezieht man auch die Alkalität schlechthin auf Calciumoxyd. Man titrirt zur Bestimmung derselben eine abgewogene Menge Saft (oder ein abgemessenes Volum Saft) mit Normal-Schwefelsäure und berechnet aus der verbrauchten Menge den Calciumoxydgehalt. Da die Säfte nur eine geringe Alkalität besitzen, so wendet man meistens Zehntel-Normalsäure an, oder stellt besser den Titer der Säure derartig, dass jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Säure 0,01 Proc. CaO neutralisirt. Bei Anstellung des Versuches verdünnt man namentlich die gefärbten Säfte mit wenig Wasser und setzt etwas neutrale Lackmustinctur oder Rosolsäure hinzu. Man bedient sich vortheilhaft flacher weisser Porcellanschalen, in denen die Reaction scharf zu beobachten ist. Für die Fabrikpraxis genügt es, die Säfte zur Titrirung abzumessen, 1 ccm Saft bedeutet dann 1 g. Handelt es sich um genauere Bestimmungen, so ist das Endresultat durch das specifische Gewicht des Saftes zu dividiren. — Der Saft nach der ersten Saturation enthält meistens 0,10 bis 0,20 Proc. Calciumoxyd; der der zweiten Saturation 0,06 bis 0,08 Proc., der der dritten Saturation 0,02 bis 0,03 Proc. Im Fabrikbetriebe titrirt man, wenn eine dritte Saturation eingeführt ist, jede

Saturationspfanne, um sich vor Inversion zu schützen. Häufige und schnelle Titration ist nothwendig. Als Indicator wendet man allgemein Rosolsäure an, da Lackmustinctur bei Lampenlicht nicht zu verwenden ist.

Da eine Kalkalkalität für die Weiterverarbeitung des Saftes absolut nothwendig ist, die alkalische Reaction aber ganz oder zum Theil von vielen anderen Stoffen, deren Menge zuweilen sehr schwankt, hervorgebracht werden kann, so ist es nöthig, sich ab und zu zu versichern, ob die gefundene Alkalität theilweise vom Kalk herrührt, da es vorkommen kann, dass trotz hoher Alkalität den Säften der Kalk ganz fehlt. Zu diesem Zwecke muss der Kalk qualitativ und quantitativ bestimmt werden. — Sobald es sich um die genaue Ermittelung des Gesammtcalciums handelt, wird man am besten thun, den Saft zu veraschen, den Rückstand mit Salzsäure aufzunehmen und das Calcium nach den gewöhnlichen analytischen Methoden zu bestimmen.

Filtration und Verdampfung. Die Untersuchungen, welche für diese Station nöthig sind, erstrecken sich auf:

1) Feststellung des Effectes der Reinigung, welches durch die Quotientenberechnung, Trockensubstanzbestimmung und Polarisation geschieht. Zweckmässig und erforderlich ist es, die wirklichen Quotienten und nicht die scheinbaren zu ermitteln; nebenbei giebt auch die Aschenuntersuchung Aufschluss (Asche rechnet man bei allen Fabrikproducten auf 100 Theile Zucker, um dadurch einen unmittelbaren Vergleich anstellen zu können). Die Asche auf einzelne Bestandtheile zu untersuchen (nach bekannten analytischen Methoden) ist oft von Vortheil. Bei der Untersuchung der Säfte ist auf eine gute Durchschnittsprobe zu sehen, da mit der Länge der Zeit der Filtrationseffect abnimmt.

2) Bestimmung der Alkalität der Säfte. Dieselbe erfolgt in der Weise, wie unter „Scheidung und Saturation" (S. 268) ausführlich mitgetheilt ist. Die Alkalität der Dünnsäfte liegt zwischen 0,02 bis 0,05 Proc., die der Dicksäfte zwischen 0,03 bis 0,12 Proc. CaO.

3) Feststellung der Farbe der Säfte. Zur Bestimmung der Farbe der Säfte wie aller übrigen zuckerhaltigen Fabrikationsproducte dient der Vergleich der Farbe des zu untersuchenden Products mit einer unveränderlichen Normalfarbe. Die Feststellung der Farbe ist somit gleichzeitig ein Maass für die Entfärbungskraft und daher für die Güte der Knochenkohle. In der Praxis gebräuchlich ist für diesen Zweck Stammer's verbessertes Farbenmaass, das einzige Instrument, welches bei glatter Ausführung gute und brauchbare Resultate in Form absoluter Zahlen giebt: die Fabrikproducte sind deshalb unter sich vergleichbar. — Stammer beschreibt den Apparat, Einrichtung und Gebrauch desselben ausführlich in seinem Lehrbuch für Zuckerfabrikation [1]) mit folgenden Worten:

---

[1]) Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Braunschweig 1874, S. 602.

Das Farbenmaass, in Fig. 69 in der Vorderansicht dargestellt, besteht aus folgenden Haupttheilen:

a) aus der weiten Saftröhre *I*, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeiten. Die Saftröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichen Falls (behufs Reinigung etc.) leicht abgenommen werden; b) aus der Maassröhre *III*, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Saftröhre *I* beweglich; c) aus der Farbenglasröhre *II*, mit *III* fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche gemeinschaftlich mit anderen Führungen die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren *II* und *III* sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indicator an einer Millimeterscala abgelesen, deren Bruchtheile noch geschätzt werden können. — Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet.

Fig. 69.



Ausserdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunkeln Flüssigkeiten. Ausserdem befindet sich an dem Instrumente ein matter weisser Spiegel, der das gleichmässig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft und über den Röhren *II* und *III* eine Augenkapsel *V*. Letztere enthält eine

optische Vorrichtung, in Folge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar an einander stossende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei neben einander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, dass beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die Röhre *II* und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrirpapier filtrirt) sein muss, in die Saftröhre *I*, welche ebenso wie die Maassröhre *III* mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht verschlossen wird (die Verschlussschraube bestreicht man zweckmässig mit etwas Talg). Nun verschiebt man die verbundenen Maass- und Farberöhren *II* und *III* so weit, bis die Farbe der zwischen den Deckgläschen der beiden Röhren *I* und *II* befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflectirt wird. Der Nullpunkt der Scala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maassröhre; eine solche kann aber in Folge des Vorhandenseins einer Verschlusskapsel bei *III* nicht stattfinden; aus diesem Grunde lässt sich das Maassrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkte der Scala herabschieben. Auch ist bei Verschluss der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so dünn zu nehmen, dass seine Dicke vernachlässigt werden kann. Der Stand der Maassröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Scala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einige Mal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen. Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer die umstehende Tabelle entworfen, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direct angiebt.

Bestimmung der Farbe und der Entfärbungskraft mittelst des Stammer'schen Farbenmaasses.

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100,00	31	3,23	61	1,64	91	1,10
2	50,00	32	3,13	62	1,61	92	1,09
3	33,33	33	3,03	63	1,59	93	1,08
4	25,00	34	2,94	64	1,56	94	1,06
5	20,00	35	2,86	65	1,54	95	1,05
6	16,67	36	2,78	66	1,52	96	1,04
7	14,29	37	2,70	67	1,49	97	1,03
8	12,50	38	2,63	68	1,47	98	1,02
9	11,11	39	2,56	69	1,45	99	1,01
10	10,00	40	2,50	70	1,43	100	1,00
11	9,09	41	2,44	71	1,41	110	0,90
12	8,33	42	2,38	72	1,39	120	0,83
13	7,69	43	2,33	73	1,37	130	0,77
14	7,14	44	2,27	74	1,35	140	0,71
15	6,67	45	2,22	75	1,33	150	0,67
16	6,25	46	2,17	76	1,32	160	0,63
17	5,88	47	2,13	77	1,30	170	0,59
18	5,55	48	2,08	78	1,28	180	0,56
19	5,26	49	2,04	79	1,27	190	0,53
20	5,00	50	2,00	80	1,25	200	0,50
21	4,76	51	1,96	81	1,24		
22	4,55	52	1,92	82	1,22		
23	4,35	53	1,89	83	1,20		
24	4,17	54	1,85	84	1,19		
25	4,00	55	1,82	85	1,18		
26	3,85	56	1,79	86	1,16		
27	3,70	57	1,75	87	1,15		
28	3,57	58	1,72	88	1,14		
29	3,54	59	1,69	89	1,12		
30	3,33	60	1,67	90	1,11		

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nach einander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgiessen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung

verbinden, nimmt die Röhren *II* und *III* heraus und reinigt die Saft- und Maassröhre in gewöhnlicher Weise. Wendet man destillirtes Wasser an, so ist ein Austrocknen nicht erforderlich. Nöthigenfalls lassen sich auch die Deckgläschen, sowie der Verband der Röhren *II* und *III* und der Messingplatte leicht lösen.

Die Flüssigkeiten, deren Farbebestimmung von Interesse ist, wie Dünn- und Dicksäfte, misst man unmittelbar; nöthig ist dann, das specifische Gewicht derselben zu wissen; oder man bezieht die Farbe auf ein bestimmtes Saccharimetergewicht. (Man wird also entsprechend stärkere Flüssigkeiten des Vergleichs halber auf einen bestimmten Brixgehalt verdünnen.) Bei hellen Säften ist das halbnormale Glas zu nehmen und eine Correctur anzubringen; bei dunkeln Producten ist eine Verdünnung auf das zwei-, vier-, zehn- bis zwanzigfache Volumen vorzunehmen und die abgelesene Zahl vor der Division in 100 entsprechend der Verdünnung oder durch 2, 4, 10, 20 zu theilen.

Wollte man beispielsweise die durch eine Filtration bewirkte Entfärbung bestimmen, so würde man beide Säfte zuerst auf ein bestimmtes Brixgewicht (meistens 10 Bx.) bringen und darauf beobachten; habe man beim unfiltrirten Saft 12, beim filtrirten Saft 38 abgelesen, so wäre die Farbe des einen Saftes $\frac{100}{12} = 8{,}3$, die des zweiten $\frac{100}{38} = 2{,}63$; es würden demnach 68,7 Proc. des Farbstoffs entfernt sein ($8{,}33 - 2{,}63 = 5{,}7$; $8{,}3 : 5{,}7 = 100 : x$).

Bei Bestimmung der Farben fester Körper (Füllmasse, Zucker) ist eine Lösung von bekanntem absolutem Zuckergehalt herzustellen; die Farbe wird auf 100 Thle. Zucker berechnet.

4) Die Filterabsüsswässer. Die Wässer, welche verwendet werden, um den über Knochenkohle filtrirten Saft aus dieser zu verdrängen (die sogenannten Absüsswässer, Absüsser), sind am Ende der Filtration auf Zucker zu untersuchen. Man lässt zu diesem Behufe die Absüsswässer erkalten und polarisirt dieselben direct, oder nach Zusatz von Bleiessig in der 400 mm-Röhre. Die Grenze des Absüssens ist sehr verschieden; meistens unterbricht man diese Operation, wenn der Zuckergehalt der Absüsser 0,5 Proc. beträgt (viele Fabriken stellen dieselbe schon bei einem einprocentigen Zuckergehalt ein); jedenfalls ist es gerathen, die Absüssung bei einem Quotienten von 70 zu unterbrechen und die hierauf noch abfliessenden Wässer unbenutzt fortlaufen zu lassen. Um den Verlust festzustellen, welchen man durch den Zuckergehalt des Absüsswassers erleidet, muss man die Menge des letzteren, welche verloren geht, kennen. Nach praktischen Erfahrungen beträgt dieselbe die Hälfte der angewendeten Knochenkohlenmenge. Angenommen, man habe mit 15 Proc. Knochenkohle, auf Rübe gerechnet, gearbeitet, so würde der Verlust auf 100 Thle. Rübe und bei einem Zuckergehalt der Absüsser von 0,6 Proc. $\frac{7{,}5 \cdot 0{,}6}{100} = 0{,}045$ Proc. Zucker betragen.

Der Verlust an Zucker bei dieser Station wird noch dadurch vergrössert, dass eine gewisse Menge Zucker von der Knochenkohle festgehalten und durch die Absüssung nicht aus derselben entfernt wird. Zur Feststellung dieses Verlustes ist nöthig, den Zuckergehalt der Knochenkohle zu bestimmen. Hierbei hat man vor allen Dingen Sorge zu tragen, ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, man muss deshalb die Proben aus allen Höhenschichten des Filters entnehmen, sorgfältig mischen und in einer gut verschliessbaren Flasche erkalten lassen.

In einem Theile der gut durchgemischten Kohle bestimmt man das Wasser durch Austrocknen nach üblicher Weise. Von einem anderen Theile, der fein zerkleinert ist, bringt man 100 bis 300 g in eine geräumige, vorher tarirte Porcellanschale, übergiesst mit circa 300 ccm Wasser und kocht ordentlich aus; nach dem Abkühlen wägt man und findet dadurch die Menge des zugesetzten Wassers. Hierauf wird filtrirt; vom Filtrat werden 200 ccm auf 100 oder 50 ccm unter Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd eingeengt, mit Essigsäure neutralisirt und, wenn nöthig, mit etwas Bleiessig geklärt; man füllt dann zur Marke (100 oder 110 ccm) auf, filtrirt und polarisirt im 200- oder 400 mm-Rohr.

Angenommen, 300 g einer Kohle, welche 22,5 Proc. Wasser enthielte, wäre mit 350 g Wasser (nach dem Erkalten gewogen) gekocht worden, so betrüge das Gesammtwasser (die Menge des Saftes) (350 + 3 . 22,5) 417,5 g. Wären vom Filtrat 300 ccm zu einem geringeren Volum als 100 ccm eingedampft, mit Bleiacetat versetzt, aber zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt worden und hätte die Polarisation im 400 mm-Rohr 5,2^0 ergeben, so wäre 5,2 + 0,5 = 5,7^0, entsprechend dem 200 mm-Rohr, durch 2 zu dividiren = 2,85^0 oder (2,85 . 0,26) = 0,74 Proc. Zucker. Da die Flüssigkeit nun auf $\frac{1}{3}$ eingeengt worden war, so sind in der ursprünglichen Flüssigkeit nur 0,25 Proc. Zucker und in der Gesammtmenge von 417,5 g, entsprechend 300 g nasser Kohle, 104 g Zucker enthalten gewesen, d. h. die nasse Kohle hätte demnach 0,34 Proc. Zucker thatsächlich enthalten. Würde man die Gesammtmenge nasser Kohle wissen, welche auf ein bestimmtes Quantum Rüben entfiele, so könnte man leicht den Verlust, welchen man durch die Kohle erleidet, auf Rübe berechnet, ermitteln. Da man nun in der Regel weiss, wie viel trockne Kohle man bei der Filtration anwendet, so wird es nicht schwer halten, den Verlust festzustellen. Wäre z. B. mit 15 Proc. Knochenkohle (trocken gedacht), auf Rüben berechnet, filtrirt worden, so würde der Zuckerverlust 0,064 Proc. auf Rübe sein: $\frac{15 . 0,43}{100}$, da der Zuckergehalt der Betriebskohle des Filters bei 22,5 Wassergehalt 0,34 Proc. Zucker hatte, entsprechend 0,43 Proc. Zucker in der trocknen Kohle.

Es wird vielfach behauptet, dass die Wasserextractionsmethode wegen Aufnahme grosser Mengen optisch activer Stoffe aus der Knochenkohle zu hohe Resultate gebe, und dass man in diesem Falle die Alkoholdigestionsmethode anwenden müsse. Man muss deshalb das doppelte Normalgewicht der feuchten Kohle mit Alkohol auslaugen (Scheibler's Extractionsapparat), und das Resultat durch zwei (bei dem in der Regel angewendeten 400 mm-Rohr durch vier) dividiren, und erhält so direct Procente.

Wird anstatt über Kohle über Kies filtrirt, so werden die Verluste vernachlässigt, sie sind minimal, da die beschickten Filter fast die ganze Woche hindurch laufen und durch Absüssung deshalb nur sehr geringe Verluste verursachen.

Bei der Verdampfung der Säfte ist darauf zu achten, dass die Apparate dicht sind; ebenso dass die Uebersteiger sowie Saftfänger richtig functioniren. Es ist deshalb nöthig, die Brüdenwässer, Condensationswässer, sowie die Fallwässer der verschiedenen Apparate öfter auf Zucker zu untersuchen. Da derselbe nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann, so sind diese Wässer mit Kalilauge auf ein kleines Volumen einzuengen, zu neutralisiren, zu klären und zu polarisiren.

Knochenkohle und Wiederbelebung derselben. 1) *Calciumhydroxyd*, bezw. *Calciumcarbonat.* Die Knochenkohle nimmt aus den Säften neben Nichtzucker grössere Mengen Kalk auf. Die Entfernung dieser Stoffe heisst Wiederbelebung. In den meisten Fabriken bedient man sich als Wiederbelebungsmethode noch immer der Gährung, Waschung, Dämpfung und Glühung der Knochenkohle. Der Kalk wird hierbei in Calciumcarbonat umgewandelt, welches man durch Salzsäure, die vor der Gährung der Kohle zugesetzt wird, zu entfernen pflegt. Um die Menge der anzuwendenden Salzsäure zu erfahren, muss man wissen, wie viel Calciumcarbonat die Kohle aufgenommen hat. Man untersucht sie zu dem Ende nicht nach sondern vor der Filtration, analysirt die Betriebskohle häufig, und regelt nach dem Gehalt an Calciumcarbonat den Säurezusatz. Die Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes geschieht in derselben Weise, wie unter Knochenkohle — unter „Hülfsrohstoff" S. 224 — ausführlich behandelt ist. Die Ansichten, wie viel Calciumcarbonat die Kohle enthalten könne, um noch gut zu filtriren, sind getheilt; im Allgemeinen hat man sich neue Kohle zum Vorbilde genommen und sagt, der Gehalt an Calciumcarbonat soll 6 bis 8 Proc. nicht übersteigen; in den meisten Fabriken gestattet man indess eine Zunahme von Calciumcarbonat bis 10, ja bis 13 Proc. — Da 100 Thle. Calciumcarbonat zur Umsetzung 73 Thle. Chlorwasserstoffgas bedürfen, so ist aus der gefundenen Menge Carbonat die Menge Salzsäure zu berechnen, welche der Knochenkohle zugefügt werden muss. Da aber die Salzsäure des Handels von sehr verschiedener Concentration ist, und deshalb stets eine Umrechnung auf reine Säure erfolgen muss, so hat Scheibler die auf nächster Seite folgende Tabelle bekannt gemacht, aus welcher leicht diejenige Menge Salzsäure zu ersehen ist, welche zur Entfernung einer bestimmten Menge von Calciumcarbonat erforderlich ist.

2) *Calciumsulfat.* Der Gehalt davon soll 0,5 Proc. nicht übersteigen. Die Bestimmungsweise desselben ist unter „Hülfsrohstoff" bei Knochenkohle S. 224 bereits beschrieben worden.

Steigt der Gehalt an Calciumsulfat über 0,5 Proc., so ist der Ueberschuss durch Auskochen der Kohle mit Natriumcarbonat oder Aetznatron

Scheibler's Tabelle zur Berechnung der Salzsäure, welche zur Entfernung einer bestimmten Menge Calciumcarbonat erforderlich ist.

Grade nach Beaumé	Specifisches Gewicht	Gehalt an Salzsäuregas in Procenten	Salzsäuremengen, welche zur Auflösung von je 1, 2 ... bis 9 Theilen Calciumcarbonat erforderlich sind.								
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
24	1,200	40,777	1,7902	3,5805	5,3707	7,1609	8,9511	10,7414	12,5316	14,3218	16,1120
—	1,195	39,644	1,8414	3,6828	5,5242	7,3656	9,2069	11,0483	12,8897	14,7311	16,5725
23	1,190	38,498	1,8962	3,7924	5,6886	7,5848	9,4810	11,3772	13,2734	15,1696	17,0658
—	1,185	37,348	1,9546	3,9092	5,8638	7,8184	9,7729	11,7275	13,6821	15,6367	17,5913
22	1,180	36,251	2,0137	4,0275	6,0412	8,0550	10,0687	12,0824	14,0962	16,1099	18,1236
—	1,175	35,243	2,0713	4,1427	6,2140	8,2853	10,3567	12,4280	14,4993	16,5707	18,6420
21	1,170	34,232	2,1325	4,2650	6,3975	8,5300	10,6625	12,7950	14,9276	17,0601	19,1926
—	1,165	33,213	2,1979	4,3959	6,5938	8,7917	10,9897	13,1876	15,3855	17,5835	19,7814
20	1,160	33,232	2,2648	4,5297	6,7945	9,0593	11,3242	13,5890	15,8538	18,1186	20,3835
—	1,155	31,255	2,3356	4,6713	7,0069	9,3425	11,6781	14,0138	16,3494	18,6850	21,0206
19	1,150	30,291	2,4100	4,8199	7,2299	9,6398	12,0498	14,4597	16,8697	19,2797	21,6896
—	1,145	29,320	2,4898	4,9795	7,4693	9,9591	12,4488	14,9386	17,4284	19,9181	22,4079
18	1,140	28,350	2,5750	5,1499	7,7249	10,2998	12,8748	15,4497	18,0247	20,5996	23,1746
—	1,185	27,341	2,6700	5,3400	8,0099	10,6799	13,3499	16,0199	18,6899	21,3599	24,0298

zu entfernen. Auf jedes Aequivalent Calciumsulfat sind ein Aequivalent Soda, oder zwei Aequivalente Natriumhydroxyd zu nehmen. Ueber die Bestimmung der Reinheit des letzteren ist ebenfalls unter „Hülfsrohstoff" nachzusehen.

3) *Calciumsulfid.* Schon früher ist erwähnt, dass das Calciumsulfid bei der Bestimmung des Calciumcarbonats mit bestimmt wird. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, war vorgeschlagen, die Knochenkohle mit einer Salzsäure, welche Kupfervitriol gelöst enthält, zu zersetzen. Fahlberg (Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie **10**, 329) hat auf folgende Weise das Calciumsulfid zu ermitteln gesucht: er zersetzte die Knochenkohle durch Salzsäure und leitete das Gasgemisch von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch U-förmige Röhren, welche mit Braunsteinstückchen gefüllt waren und welche in einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol gelegen hatten. Aus der Gewichtszunahme berechnete Fahlberg den dem Schwefel (gewogen als Schwefelkupfer) entsprechenden Gehalt an Calciumsulfid. Es ist auch vorgeschlagen, den Gehalt an letzterem folgendermaassen durch Differenz zu bestimmen: Man folgerte, dass, wenn der Gehalt an Calciumsulfat bekannt sei, man das Calciumsulfid durch rauchende Salpetersäure in Calciumsulfat umwandeln, und als solches mit dem ursprünglich vorhandenen zusammen bestimmen könnte; aus der Differenz beider Bestimmungen wäre dann die Schwefel- und aus dieser die Calciumsulfidmenge zu berechnen. Ob die Methode zur Bestimmung des Calciumsulfids geeignet ist, mag dahin gestellt bleiben; richtig ist wohl, dass mit derselben der Gesammtgehalt des in der Kohle enthaltenen Schwefels bestimmt werden kann; aber die Knochenkohle enthält namentlich bei längerem Betriebe Polysulfide und diese können doch nicht ohne Weiteres als Calciumsulfid (Ca S) in Rechnung gestellt werden. Der Gehalt der Betriebskohlen an Calciumsulfid selbst schwankt zwischen 0,1 bis 0,3 Proc. In den Rohzuckerfabriken vernachlässigt man die Calciumsulfidmengen, schenkt ihnen aber in Raffinerien grössere Beachtung.

Nach Mastbaum (Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie d. D. R. **37**, 704) dürfen schwefelcalciumhaltige Knochenkohlen wegen Zersetzung nicht bei 100° im Trockenschrank, sondern nur an der Luft getrocknet werden. Das Schwefelcalcium bestimmt Mastbaum dadurch, dass er die Kohle unter Zusatz eines Stückchens Zink und Salzsäure behandelt und das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in ammoniakalischer Silberlösung auffängt. (Zink ist nothwendig für die Reduction des in der Betriebskohle stets vorhandenen Eisenoxyds.) Das Schwefelsilber kann als solches oder nach der Reduction im Wasserstoffstrome als metallisches Silber gewogen werden. Das Schwefelsilber kann auch nach dem Auswaschen in heisser Salpetersäure gelöst und nach Volhard mit Rhodanammonium titrirt werden.

4) *Organische Stoffe.* Die organischen Substanzen werden beim Glühprocess zum grössten Theil zerstört. Um einige Anhaltspunkte

zu haben, ob die Glühung gut durchgeführt ist, unterwirft man die Knochenkohle einer zwar mehr empirischen als quantitativen Untersuchung in der Weise, dass man dieselbe mit Natronlauge (Natriumhydroxyd) eine Zeit lang kocht und die Farbe des Filtrats beobachtet. Zu diesem Zwecke bringt man circa 25 g Kohle in ein Kölbchen, übergiesst mit etwa 100 ccm Wasser, setzt Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzu, erhitzt zum Sieden, lässt kurze Zeit kochen und filtrirt. Die hellere oder dunklere Farbe der Flüssigkeit, welche von organischen Substanzen aus der Kohle herrührt, gilt als Maassstab für die unzersetzten Stoffe, beziehungsweise für den Grad der Glühung. Sobald genügend geglüht ist, muss die Farbe strohgelb oder heller sein; ist dieselbe dunkelgelb oder gar braun, so ist der Glühprocess unvollkommen gewesen. Obwohl die Bestimmung an sich eine ungenaue ist, so hat sie doch relativen Werth und lässt bei Erfahrung und aufmerksamer Beobachtung Vergleiche zu. Nöthig ist hierbei, unter möglichst gleichen Verhältnissen zu arbeiten, gleiche Mengen Kohle, Wasser, Alkali anzuwenden, gleiche Dauer der Erhitzung und gleiche Weite des Glases, in welchem das Filtrat beobachtet wird, einzuhalten. Die Farbe ist sofort zu beobachten, da sie beim Stehen an Intensität abnimmt.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der organischen Substanzen mit Kaliumpermanganat, ähnlich wie bei der Wasseranalyse von Wood-Kubel, sind mehrfach in die Praxis einzuführen versucht worden; so z. B. von Thorn[1]), welcher seine Methode als sicher empfahl, bis Meyer[2]) die Unbrauchbarkeit derselben nachwies; die Folge hiervon ist gewesen, dass diese Methode jetzt vollständig verlassen ist.

5) *Entfärbungsvermögen der Knochenkohle.* Die Bestimmung derselben kann nach der Wirkung im Grossen im Fabrikbetriebe oder mit Proben verschiedener Kohlen im Kleinen geschehen. Um sie im Fabrikbetriebe zu ermitteln, hat man nur nöthig, die Farben des filtrirten und die des unfiltrirten Saftes festzustellen, wie Seite 269 beschrieben ist.

Handelt es sich hingegen um Prüfung der Entfärbungskraft einer bestimmten Kohle, so stellt man sich irgend eine Lösung von Syrup (Saft oder Zucker) her und bestimmt die Farbe der Flüssigkeit. Man wägt oder misst gleiche Mengen von der zu untersuchenden und von einer anderen, hinsichtlich der Entfärbungskraft bekannten Kohle, welche als Vergleichspunkt dient, ab, übergiesst beide Proben mit einer gleichen Menge Saft, erhitzt jedes Gemisch von Saft und Kohle gleichartig und gleich lange Zeit zum Kochen, lässt mit der Kohle erkalten und filtrirt. Nachdem man beide Filtrate auf gleiche Dichte mit der ursprünglichen, unentfärbten Lösung gebracht hat, erfolgt die Bestimmung der Farbe der beiden Lösungen und die Vergleichung der gefundenen Farben mit der Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit; aus den hieraus

---

1) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie des D. R. 1875, 998.

2) Ebendaselbst 1877, 115.

sich ergebenden Werthen für die entfärbende Kraft der beiden Knochenkohlen ist durch Vergleichung derselben unter einander ein Schluss auf die Güte der zu untersuchenden Sorte möglich.

6) *Knochenkohleabfall.* Beim Betriebe erleidet man an Knochenkohle einen grossen Verlust; ein Theil derselben, welcher durch Reibung etc. verloren geht, wird als Schlamm aufgefangen und geht als werthvolles Rohmaterial in die Düngerfabriken oder wird in den Zuckerfabriken für die Wirthschaften mit Schwefelsäure zu Superphosphat aufgeschlossen. — Von Werth ist nur die Kenntniss des Gehaltes an Calciumphosphat; nebenbei ist jedoch auch der Gehalt an Calciumcarbonat für die Werthbemessung von Wichtigkeit, da dieses eventuell einen Mehrverbrauch an Aufschluss-Schwefelsäure erfordern würde. Die Untersuchung des Knochenkohleschlammes erstreckt sich somit auf Feststellung des Gehaltes an Calciumcarbonat, welches aus der Menge des Kohlendioxyds mit dem Scheibler'schen Apparat (siehe S. 324) zu bestimmen ist, und an Calciumphosphat, über dessen quantitative Bestimmung man Ausführliches unter dem Capitel „Düngerfabrikation" findet.

Wiederbelebung des Kieses. Dieselbe ist weit einfacher als die der Knochenkohle. Der Kies wird, wie er aus den Filtern kommt, mit Salzsäure behandelt (stellenweise auch mit Natronlauge gekocht), mit vielem reinem Wasser gekocht und in der Knochenkohlewaschmaschine gewaschen. Er wird nicht weiter getrocknet, sondern gleich feucht wieder verwendet. Man prüft denselben nicht weiter auf Reinheit; er darf wenig anhaftende Kalksalze (Sulfite, Carbonate) enthalten und muss frei von beigemengten organischen Substanzen sein (Prüfung wie bei Knochenkohle S. 277).

Füllmasse, Syrupe, Melasse. Die Untersuchungen, welche hier für die Füllmassen und Syrupe (Producte s. unter „Erzeugniss") vorzunehmen sind, erstrecken sich der Hauptsache nach auf die Ermittelung des Zuckergehaltes und der Reinheit der Fabrikproducte; nebenbei wird Wasser- und Aschengehalt, sowie die Alkalität zu wissen verlangt.

1) *Füllmassen.* Wasserbestimmung. Da die Füllmassen meistens eine zähe Beschaffenheit haben, so ist durch einfaches Erhitzen ein vollkommenes Austrocknen nicht zu bewirken. Will man sie in Schalen austrocknen, so muss man sich der Stammer'schen Schale mit flachem Boden bedienen. (Kupferschale auf beiden Seiten verplatinirt, von elliptischer Gestalt und circa 85 und 150 mm Durchmesser bei 17 mm Tiefe.) Die Schale bietet eine ziemlich grosse Fläche dar, auf welcher circa 5 g Substanz in ganz dünner Schicht ausgebreitet werden können. — Räthlicher jedoch ist es, die Füllmasse mit einem bestimmten Gewicht ausgeglühtem Quarzsand, welcher von allen Unreinigkeiten durch Sieben befreit ist, mit einem Glasstäbchen in einer Porcellanschale derartig zu mengen, dass eine möglichst gleichartige, lockere, unzusammenhängende Masse entsteht. Auf diese Weise hat dieselbe wegen der porösen Be-

schaffenheit eine grosse Oberfläche erlangt; auch wird die Bildung einer Kruste vermieden, welche Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält. Unnöthig ist es, darauf hinzuweisen, dass die Operation des Mischens mit dem Quarzsande unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln und unter Vermeidung jeglichen Verlustes vor sich gehen muss. Die Trocknung geschieht anfangs bei 80° C., wo eine ununterbrochene Gewichtsabnahme, ohne constante Grenzen zu erreichen, erfolgt, dann bei 100° C. und endlich bei 105° C. Ist keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken, so ist der Versuch beendet. Die Trocknung erfordert längere Zeit; nothwendig ist es, dass die unter einem Exsiccator erkaltete Füllmasse schnell gewogen wird, da dieselbe sehr begierig Wasser aus der Luft anzieht.

Zuckerbestimmung. Man wägt 26 g der gut durchgemischten Probe im Neusilberschälchen ab, löst in Wasser auf, neutralisirt, bringt die Flüssigkeit ohne Verlust in ein 100 mm-Kölbchen, klärt mit etwas Bleiacetat, filtrirt und polarisirt. Die abgelesenen Grade sind direct Procente Zucker.

Begegnet man Schwierigkeiten, das Normalquantum abzuwägen, wie es namentlich bei zähen Füllmassen zweiten und dritten Products, sowie dickflüssigen Melassen und Syrupen der Fall zu sein pflegt, so wägt man ein beliebiges Quantum der Substanz ab und rechnet den Drehungsbetrag auf das Normalgewicht von 26,048 g um $\left(x = \frac{p \,.\, 26{,}048}{g}\right)$.

Vielfach ist gerathen worden, die Polarisation der Füllmassen nicht in wässeriger, sondern in alkoholischer Lösung vorzunehmen; doch ist in der Praxis noch immer die Wasserpolarisation am gebräuchlichsten [1]). Vermuthet man drehende Körper in den Producten, so wird man die Alkoholmethoden vergleichsweise anwenden, oder nach der optischen Inversionsmethode verfahren.

Nichtzuckergehalt. Derselbe wird aus der Differenz bestimmt. 100 — Zucker — Wasser = Nichtzucker, d. h. Gesammtnichtzucker. Der Nichtzucker wird weiter dadurch zerlegt, dass man eine Aschenbestimmung vornimmt; die Menge dieser Asche vom Gesammtnichtzucker abgezogen, ist dann der organische Nichtzucker.

Aschengehalt. Das Verfahren ist dasselbe, wie S. 253 bei der Aschengehaltsbestimmung im Rübensaft beschrieben ist. Man verascht 2 bis 3 g Substanz unter Zusatz von etwa 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Platinschälchen unter der Muffel und berechnet den Glührückstand unter Abzug von $^1/_{10}$ für Mehrgewicht der Schwefelsäure als „Sulfatasche". Oder man verascht ohne Schwefelsäurezusatz und gewinnt so den Glührückstand als „Carbonatasche". Die Carbonatasche kann nach den gewöhnlichen analytischen Methoden weiter untersucht werden; meistens

---

[1]) Die Differenzen, welche sich zwischen Wasser und Alkoholpolarisation zeigen, verschwinden sehr oft, wenn vor dem Bleiessigzusatz die Alkalität mit Essigsäure neutralisirt worden ist.

begnügt man sich mit der Bestimmung des Calciums, welches man als Carbonat berechnet; den Rest fasst man als Alkali- (Kalium-) Carbonat auf. Man kann auch den Rückstand in Wasser auflösen, die Lösung titriren und das Resultat auf Kaliumcarbonat umrechnen. — Den organischen Nichtzucker bestimmt man nicht weiter; will man einzelne Bestandtheile in der ursprünglichen Substanz ermitteln, so muss nach den im Anhange beschriebenen Untersuchungsmethoden verfahren werden.

Alkalität. Man bestimmt dieselbe in der ursprünglichen Substanz, löst letztere auf, verdünnt, titrirt, wie unter „Rübensaft" beschrieben, und berechnet procentisch auf CaO.

Invertzucker. Wenn derselbe vorhanden ist, wird wie bei „Erzeugniss" angegeben verfahren.

Quotientberechnung. Da eine Wasserbestimmung meistens ausgeführt wird, so ist auch die Menge der Trockensubstanz bekannt; die Reinheit (oder der Quotient) ist deshalb die wirkliche $\frac{\text{Polarisation}}{\text{Trockensubstanz}} \cdot 100 =$ wirkliche Reinheit oder Quotient.

Bestimmung der Farbe. Diese geschieht wie unter „Filtration" bei „Dünn- und Dicksaft" S. 269 beschrieben. Liegen so dunkle Producte vor, dass sie einen Vergleich mit der Normalfarbe nicht gestatten, so verdünnt man die Lösung mit Wasser auf ein Multiplum des ursprünglichen (100 oder 200 ccm) Volumens und beobachtet dann. Die am Apparat abgelesenen Grade sind der Verdünnung entsprechend zu dividiren, ehe die Division in 100 vorgenommen wird.

Ein Beispiel mag als Erläuterung dienen: 14 g einer Füllmasse von 68,7 Proc. Zuckergehalt wurden zu 100 ccm gelöst. Die Lösung wurde der dunkeln Farbe wegen auf 500 ccm verdünnt. Die an Stammer's Farbenmaass abgelesene Zahl betrug 44,5 mm, welche der Verdünnung wegen durch 5 zu dividiren ist, also = 8,9. Der absolute Zuckergehalt der Lösung war aber 9,62 Proc., denn

$$100 : 68{,}7 = 14{,}0 : x;\ x = 9{,}62,$$

so dass, auf 100 Thle. reinen Zucker bezogen, die Farbe der Füllmasse = 92,06 war, nach der Gleichung: $9{,}62 : 8{,}9 = 100 : x;\ x = 92{,}06$.

2) *Syrupe.* Die Syrupe werden in ganz gleicher Weise untersucht wie die Füllmassen: Zuckergehalt, Asche (welche immer auf 100 Thle. Zucker berechnet wird), Quotient etc. werden wie oben erwähnt bestimmt. Anzurathen ist, den wirklichen Quotienten (Reinheit) zu bestimmen, wenn auch hier die Praxis sich meistens mit dem scheinbaren begnügt. Da die Syrupe flüssig sind, so begnügt man sich oft auch mit der Spindelangabe. Sind die Syrupe sehr concentrirt, so ist es nöthig, das specifische Gewicht (siehe bei „Melasse") mittelst Wägung von 50 oder 100 ccm derselben festzustellen, das Gewicht nach oben erwähnten Tabellen in Brixgrade umzurechnen und dann die scheinbare Reinheit zu bestimmen.

3) *Melasse.* Mit Melasse bezeichnet man in der Zuckerfabrikation den letzten Syrup (letzte Mutterlauge), welcher so verunreinigt mit Nichtzucker ist, dass derselbe durch weiteres Eindampfen kein krystallisationsfähiges Endproduct (Zucker) giebt.

Grad der Erschöpfung einer Melasse. Diesen kann man dadurch experimentell prüfen, dass man eine Probe der Melasse mit ihrem 6- bis 8fachen Gewicht reinen, grob pulverisirten krystallisirbaren Zuckers vermischt und in einer trocknen Atmosphäre einige Tage bei 50 bis 60°C. aufbewahrt. Darauf wird eine gut gemischte und gut gewogene Probe nach Scheibler's Rendementmethode (s. bei „Erzeugniss") ausgewaschen und der Rückstand polarisirt. Uebersteigt die jetzt gefundene Menge krystallisirbaren Zuckers die zugesetzte nicht, so ist die Melasse als erschöpft zu betrachten; sie würde also bei weiterem Einkochen keinen krystallisirbaren Zucker mehr liefern (Gunning, Zeitschr. für das chem. Grossgewerbe, IV, 80).

Bei der Bestimmung des Zuckers der Melasse, des Wassers, der Asche, der Alkalität, Farbe und des Quotienten wird genau verfahren, wie oben bei Füllmasse beschrieben ist.

Ermittelung des specifischen Gewichts. Die Melassen sind Handelswaare, werden aber, anstatt nach dem wirklichen Zuckergehalte, nach dem specifischen Gewichte, gemessen mittelst der Beauméspindel, gehandelt. Da nun meistens eine correcte Spindelung in solchen dickflüssigen Melassen unzuverlässige und unbrauchbare Resultate liefert, so ist es gerathen, das specifische Gewicht durch Wägung zu bestimmen und hiernach dasselbe in Brix- oder Beaumégrade umzurechnen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Melassen bietet allerdings Schwierigkeiten, weshalb man mit besonderer Sorgfalt verfahren muss.

In ein vollständig trocknes 50 ccm-Kölbchen, dessen Marke sich ziemlich weit oben befindet, lässt man die vorher erwärmte Melasse mittelst Trichter einfliessen; man hat Sorge zu tragen, dass der Hals des Kölbchens nicht von der Melasse berührt wird. Die letzten Antheile lässt man zweckmässig von einem Glasstabe abtropfen und nimmt auch eventuell einen Ueberschuss durch Eintauchen desselben wieder heraus. Die in der Melasse oft enthaltenen Luftbläschen entfernt man dadurch, dass man einmal die Melasse warm einfüllt, oder dass man das Kölbchen in heisses Wasser setzt; in diesem Falle steigen die Luftblasen gewöhnlich an die Oberfläche. Man lässt dann erkalten, trocknet ab, füllt, wenn nöthig, nochmals zur Marke auf und wägt.

Verdoppelt man das so gefundene Gewicht und dividirt durch 100, so erhält man das specifische Gewicht, welches man nach den bekannten Tabellen (siehe oben) auf Beaumégrade umrechnet.

Melasseentzuckerung. *Uebersicht.* Von den Methoden zur Verarbeitung der Melasse auf Zucker, der man in neuerer Zeit grosse Aufmerksamkeit zuwendet, haben weitere Ausdehnung genommen das Osmose-, die Kalk-, die Kalk-Alkohol- (Elutionen) und das Strontian-Verfahren [1]).

---

[1]) Vorübergehend ist auch die Entzuckerung der Melasse mittelst Baryt in mehreren Fabriken Frankreichs im Grossen ausgeübt worden; neuerdings be-

Osmoseverfahren. Bei diesem Verfahren kommt es für die Zwecke der Untersuchung wesentlich darauf an, die Reinheit der osmosirten Säfte gegenüber der unosmosirten Melasse festzustellen.

Ermittelung der Quotienten. Die Verbesserung derselben soll nicht unter fünf liegen; die Bestimmung geschieht auf die bekannte Weise; man sollte hierbei nur den wirklichen Quotienten ermitteln, obwohl man sich in der Praxis meistens mit der Ermittelung des scheinbaren begnügt. Im letzteren Falle vermeidet man jedoch die Spindelung; man bestimmt das specifische Gewicht durch Wägung und rechnet auf Brixgrade um. Da zu der Quotientbestimmung die Polarisation nöthig ist, so sei bemerkt, dass bei sehr dunkelen Säften eine Entfärbung derselben mittelst Tannin (siehe oben S. 195) sehr am Platze ist; in der Röhre halber Länge (100 mm) zu polarisiren, rathen wir nicht, weil die möglichen Fehler zu gross werden.

Wasserbestimmung. Diese geschieht, wie bei „Füllmasse" beschrieben: Austrocknen mit Sand bei 100° C.

Die Säfte werden ferner untersucht auf Alkalität und auf Aschengehalt, und zwar in derselben Weise wie bei „Füllmassen" beschrieben. Die Asche wird auf 100 Thle. Zucker berechnet; dieselbe wird nöthigenfalls wieder untersucht. (Carbonatasche wird in Wasser gelöst, mit Normalschwefelsäure titrirt und als Kaliumcarbonat berechnet, Chlormengen werden auf Kaliumchlorid berechnet.)

Osmosewasser. Dieses wird auf Zuckergehalt untersucht, nebenbei wird der Quotient bestimmt: steigt der Quotient dauernd auf 36, so muss die Osmose unterbrochen werden, weil die Verluste zu gross sind. Auf Aschengehalt wird das Osmosewasser nicht regelmässig untersucht.

Kalk- und Kalk-Alkohol-Verfahren. Zu den reinen Kalk-Verfahren gehören die Steffen'sche Substitution und die Steffen'sche Ausscheidung, bei welchen der Zucker aus verdünnter wässeriger Lösung mittelst Aetzkalk in Form von unlöslichem Calciumtrisaccharat gefällt wird; letzteres wird von den in Lösung gebliebenen Nichtzuckerstoffen (Laugen) durch Filterpressen getrennt und in denselben durch Wasser weiter gereinigt.

Bei den Kalk-Alkohol-Verfahren (Elution nach Scheibler, Seyferth, Eissfeldt, Weinrich, Manoury, Drevermann, Fällung nach Sostmann) wird die Melasse mit Kalk behandelt (beim Scheibler-Seyferth'schen etc. Verfahren mit Aetzkalk; beim Procédé Manoury mit Calciumhydroxyd). Es wird ein Melasserohkalk dargestellt, welchen man mit Alkohol derartig behandelt, dass ein möglichst reiner Zuckerkalk (Calciumtrisaccharat) gewonnen wird. Die Nichtzuckerstoffe gehen hierbei in die alkoholische Flüssigkeit über, aus welcher der Alkohol so weit abdestillirt wird, dass eine Endlauge zurückbleibt.

---

müht man sich auch in Deutschland, das Barytverfahren in verbesserter Methode wieder einzuführen.

Die Stoffe, um deren Untersuchung es sich hier handelt, sind der Kalk (Aetzkalk, gelöschter Kalk), der Melasse- und der Zuckerkalk sowie die Endlauge.

Aetzkalk. Zum Zwecke der Darstellung des Melasserohkalkes muss derselbe besonders rein sein und muss wenig thonhaltige Substanzen besitzen. Untersuchung des Kalkes siehe unter „Hülfsrohstoff" S. 222.

Melasse- und Zuckerkalk. Da die Untersuchung des Melassekalkes mit der des gereinigten Zuckerkalkes zusammenfällt, so bedienen wir uns bei der Ausführung nur des Namens des letzteren Products. (Melassekalk ist das Rohproduct, aus welchem der Zuckerkalk gewonnen wird.)

Der Zuckerkalk der Melasseentzuckerungsfabriken ist eine sandige, breiartige, in der Kälte gallertartig erstarrende, weisslich graue bis gelblich erscheinende Flüssigkeit, deren Reinheit vom Gehalt an Zucker und Nichtzucker abhängig ist. Unter den Bestandtheilen des Nichtzuckers bieten die Alkalien das Hauptinteresse.

Wassergehalt. Dieser wird dadurch bestimmt, dass 5 bis 10 g im Porcellanschälchen, mit ausgeglühtem Quarzsande gemengt, im Luftbade getrocknet werden. Der Wassergehalt beträgt ca. 60 Proc. Obwohl die Wasserbestimmung durch die Absorption von Kohlendioxyd der Luft nicht ganz richtige Zahlen giebt, ist sie doch für technische Zwecke genügend genau, so dass man sich derselben allgemein bedient.

Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Zuckerkalkes. Dieselbe geschieht in folgender Weise:

100 g Zuckerkalk [1]) der gut durchgemischten Probe werden mit etwa 100 ccm Wasser übergossen und ohne Verlust in einen Literkolben gebracht, welcher trocken und vorher tarirt war. In den Kolben leitet man nun unter fortwährendem Umschütteln aus einem Kohlensäureentwickelungsapparate gewaschenes Kohlendioxyd bis zur vollständigen Sättigung ein. Während der Saturation erstarrt die Flüssigkeit erst zu einem dicken, gallertartigen Brei, welcher nach beendeter Saturation wieder dünnflüssig wird. Der Zuckerkalk wird hierdurch zersetzt und Calciumcarbonat abgeschieden, nur ein geringer Theil des Calciums bleibt als Monocalciumcarbonat gelöst. Um dieses zu zersetzen und um überschüssiges Kohlendioxyd zu verjagen, erhitzt man den offenen Kolben eine halbe Stunde lang auf kochendem Wasserbade, lässt erkalten und wägt. Man erhält so das Gewicht des aus 100 g ursprünglicher Substanz erhaltenen saturirten Breies. Ein Theil desselben wird gut durchgemischt, in einem tarirten Becherglase abgewogen und durch ein gewogenes Filter filtrirt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser vollständig

[1]) Die Methode der Untersuchung, welche wir hier mittheilen, wurde von Frühling und Schulz im Journal für technische Mittheilungen aus dem Gebiete der Zuckerfabrikation I, 163, Braunschweig 1878, veröffentlicht; Scheibler hat jedoch für dieselbe das Reclamationsrecht geltend gemacht, Deutsche Zuckerindustrie III, 767, ob mit Recht oder Unrecht, wollen wir nicht entscheiden.

ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Menge desselben wird die Menge des Calciumcarbonats in dem zur Untersuchung angewendeten Gewicht und aus diesem der Calciumgehalt des untersuchten Zuckerkalkes ermittelt.

Hierauf wird auch der Rest des saturirten Breies filtrirt, und das Filtrat zur weiteren Analyse benutzt; die Gesammtmenge desselben ergiebt sich nach Abzug des berechneten Calciumcarbonats. — Im Filtrat ist eine Trockensubstanzbestimmung resp. Wassergehaltsermittelung durch Trocknung einer aliquoten Menge mit geglühtem Quarzsand vorzunehmen. — Die Zuckerbestimmung geschieht mittelst der Gewichts- oder der Maassmethode, wie beim Rübensaft ausführlich beschrieben. Will man nach der letzteren verfahren, so wird von 50 ccm das Gewicht ermittelt (in einem Kölbchen mit 50 bis 55 ccm Eintheilung), um das specifische Gewicht zu finden, nach der Gleichung $\frac{g \cdot 2}{100}$. 50 ccm werden mit 5 ccm Bleiacetat geklärt (die Flüssigkeit muss, wenn alkalisch, mit Essigsäure vorher neutralisirt werden) und polarisirt. Nach der Gleichung

$$\frac{p + \frac{p}{10} \cdot 0{,}26048}{\text{Specifisches Gewicht}} = \text{Procente Zucker}$$

ist die Rechnung leicht ausführbar. — Zum Zwecke einer Aschenbestimmung werden 100 ccm der vom Calciumcarbonat abgelaufenen Flüssigkeit in einer geräumigen Platinschale auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis ein syrupartiger Rest bleibt, welcher mittelst starker Gasflamme verbrannt und eingeäschert wird. Nach dem Glühen bleibt eine weisse Kalkasche, welche vorsichtig mit Ammoncarbonat behandelt und gewogen wird. In der Gesammtasche bestimmt man mittelst eines Kohlensäurebestimmungsapparates (Fresenius, Scheibler) das Kohlendioxyd. Die hierbei resultirende salzsaure Lösung wird weiter untersucht auf Calcium und Kalium. Ersteres wird als Oxalat ausgefällt und entweder gewichtsanalytisch, oder durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt. Dieser Kalk, welcher sich durch Saturation nicht entfernen liess, wird als solcher, welcher an organische Säuren in der ursprünglichen Substanz gebunden war, angesehen und berechnet. Im Filtrat vom Calciumoxalat wird nach üblicher Methode mit Platinchlorid u. s. w. das Kalium bestimmt. Meistens ermittelt man dasselbe nicht direct, sondern der Rest wird als Kalium angesehen. (Gesammtasche — Kohlendioxyd — Calcium = Kalium.) Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich dann die Zusammensetzung des Filtrates: Zucker, Wasser und organische Nichtzucker; auch ist aus ihnen der Reinheitsquotient, der Kaliumquotient und das Verhältniss des Zuckers zum Kaliumgehalte zu berechnen.

Aus der Zusammensetzung des Filtrates kann unter Berücksichtigung des Wassergehaltes — bezw. der Trockensubstanz im unverdünnten

und unsaturirten Brei — die Zusammensetzung des Zuckerkalkes selbst berechnet werden.

Ein Beispiel wird den Gang der Analyse sowie die Rechnung am besten erläutern. Ein verdünnter Zuckerkalk ergab 63,18 Proc. Wasser, enthielt daher 36,82 Proc. Trockensubstanz. — 100 g Zuckerkalk gaben verdünnt nach der Saturation 453,7 g saturirten Brei; 24,3 g desselben enthielten 1,123 g bei 100^0 getrocknetes Calciumcarbonat, 453,7 g demnach 20,96 g ($24,3 : 1,123 = 453,7 : x$; $x = 20,96$) entsprechend 11,73 Proc. CaO. Von den im Kolben befindlichen 453,7 g saturirten Breies sind abzuziehen 20,96 g Calciumcarbonat, so dass das Filtrat aus 100 g Zuckerkalk 432,74 g betrug. Eine Wasserbestimmung ergab 94,2 Proc. Wasser und demnach 5,8 Proc. Trockensubstanz. 50 ccm wogen 51,053 g, daher war das specifische Gewicht 1,021. 50 ccm, mit 5 ccm Bleiacetat versetzt und polarisirt, gaben am Polarimeter Ventzke-Soleil-Scheibler $17,8^0$; daher $\frac{17,8 + 1,78 \,.\, 0,26048}{1,021} = 5,00$ Proc. Zucker in der saturirten Flüssigkeit. 100 ccm des Filtrates ergaben ferner 0,582 g Carbonatasche, in welcher 0,21 g Kohlendioxyd gefunden wurde; die kohlendioxydfreie Asche betrug deshalb 0,372 g, welche wiederum 0,260 g = 0,260 Proc. Kalk ergab. Der Rest (0,372 — 0,260 = 0,112 g) ist kohlendioxyd- und kalkfreie Asche, welche dem Obigen nach als Kali in Rechnung zu stellen ist.

Die Zusammensetzung der saturirten Flüssigkeit wäre in diesem Falle:

5,00	Proc.	Zucker,
0,260	„	Kalk an organische Säuren gebunden,
0,112	„	Kali,
0,428	„	organischer Nichtzucker (aus der Differenz berechnet),
94,200	„	Wasser,
100,00	Proc.	

Der Reinheitsquotient wäre a) der wirkliche $\frac{5,00}{5,8} \cdot 100 = 86,2$,

b) der scheinbare $\frac{5,00}{5,4} \cdot 100 = 92,5$, da das specifische Gewicht 1,021 oder 5,40 Brix entspricht. Der Kaliquotient wäre ($5,8 : 0,112 = 100 : x$) 1,93; auf 100 Thle. Zucker entfallen 2,24 Thle. Kali. Der Zuckerkalk selbst hätte hiernach folgende Zusammensetzung:

In 100 ccm Flüssigkeit sind 5,00 Zucker, also in 430,74 g Gesammtfiltrat 21,54 Proc.

36,82 Proc. Trockensubstanz	21,60	Proc.	Zucker,
	11,73	„	Kalk (an Zucker gebunden und durch Kohlendioxyd fällbar),
	1,12	„	Kalk (an organische Säuren gebunden, nicht entfernbar durch Kohlendioxyd),
	0,48	„	Kali (kohlensäurefrei),
	1,89	„	Organische Nichtzuckerstoffe,
	36,82	Proc.	
63,18 „ Wasser			

Die Endlaugen, welche erst noch vollständig auszusaturiren sind, werden wie Säfte untersucht; vor der Polarisation ist die Flüssigkeit zu neutralisiren. Der Quotient wird in üblicher Weise bestimmt, ebenso ist die Asche nach beschriebenen Methoden als Carbonatasche zu bestimmen; von den einzelnen Theilen der Asche bietet nur der Kaligehalt ein Interesse. (Siehe auch unter Strontianabfalllauge.)

Das Strontianverfahren. Bei der Melasseentzuckerung nach dem Strontionverfahren wird ein unlösliches Strontiumsaccharat dargestellt, welches gereinigt und dann durch Kohlendioxyd zerlegt wird. Die gelösten Nichtzuckerstoffe verlassen in Form von Abfalllaugen die Fabrik. Da die Fabriken den Strontian selbst bereiten, so wird sich die Untersuchung hauptsächlich auf strontiumhaltige Fabrikationsproducte, auf die Untersuchung des Strontiumsaccharats und auf die Abfalllaugen erstrecken. Den Strontian gewinnt man aus dem Strontianit, welcher schon Gegenstand der Besprechung unter Hülfsrohstoff (S. 231) war.

Strontiumhaltige Fabrikationsproducte. Die Fabriken, welche die Melasse mittelst Strontian entzuckern, stellen durch Brennen des Strontianits Strontiumoxyd und aus diesem Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$ dar. Letzteres wird in krystallisirter Form gewonnen und in der Praxis als „weisses Salz" bezeichnet. Beim Erhitzen verdünnter Melasse mit einer Strontiumhydroxydlösung scheidet sich Strontiumsaccharat ab, welches durch Vorrichtungen von der zurückbleibenden braungefärbten Mutterlauge getrennt wird. Beim Abkühlen der letzteren scheidet sich ein Theil des überschüssig zugesetzten Hydroxyds als „braunes Salz" ab, während der Rest durch Saturation mit Kohlendioxyd in Form von Strontiumcarbonat als „brauner Schlamm" niedergeschlagen wird. Die saturirte Flüssigkeit ist nun die „Abfalllauge".

Das Strontiumsaccharat wird mit Hydroxydlösung ausgedeckt und gereinigt, und mit Wasser sich selbst überlassen, wobei es sich zum Theil zersetzt und Hydroxyd auskrystallisiren lässt; dieses wird von der strontiumhaltigen (Monosaccharat) Flüssigkeit getrennt durch Centrifugiren und heisst „Schleudersalz"; aus der strontiumhaltigen Flüssigkeit wird durch Saturation mit Kohlendioxyd der „weisse Schlamm" gewonnen. „Schleudersalz" und „braunes Salz" sind fast reines Hydroxyd und finden zur Saccharatbildung Anwendung wie das „weisse Salz". Der „braune" und „weisse" Schlamm bestehen hauptsächlich aus Strontiumcarbonat; sie werden feucht mit Sägespänen oder Torfmull zu Ziegelsteinen geformt, getrocknet und gebrannt. Die geglühte Masse, „gebrannte Masse", wird gelöscht und ausgelaugt; die Lauge wird auf weisses Salz verarbeitet. Der ausgelaugte Rückstand, sowie der Rückstand vom Auslaugen von gebranntem Roh-Strontianit wird „Löschrückstand" oder „erster Rückstand" genannt; derselbe enthält noch Strontium als Hydroxyd oder an Kohlendioxyd und Kieselsäure gebunden, er wird deshalb nochmals zu Ziegeln geformt, gebrannt und nochmals ausgelaugt. Der Rückstand heisst „zweiter Löschrückstand" und wird wenn nöthig auf „dritten Rückstand" verarbeitet oder als Abfallproduct beseitigt. Die Untersuchung resp. die Betriebscontrole erstreckt sich beim „weissen und braunen Salz sowie beim Schleudersalz", ebenso bei der „gebrannten Masse", auf Feststellung des Gehaltes an Hydroxyd, bei den Löschrückständen auf Feststellung des Gehaltes an Hydroxyd und Strontiumcarbonat.

Weisses, braunes und Schleudersalz. Die Feststellung des Gehaltes an Hydroxyd geschieht mittelst Titration durch $^3/_4$-Normal-Salpetersäure. Man löst 10 g des Salzes im 500 ccm-Kolben, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und verwendet 50 ccm der Lösung (= 1 g) unter Zusatz von Lackmustinctur oder Rosolsäure zur Titration. 1,0 ccm Normalsalpetersäure entspricht 0,0516 g Strontiumoxyd; die Berechnungen in der Praxis beziehen sich aber nicht auf Strontiumoxyd, sondern auf Strontiumhydroxyd, $SrO(OH)_2 + 8H_2O$, 1 ccm Normalsäure würde 0,13245 g Strontiumhydroxyd entsprechen. Das Moleculargewicht der Verbindung lässt nun eine für die Fabrikpraxis nöthige Vereinfachung der Berechnung zu, indem man mit $^3/_4$-Normalsäure titrirt. (Man verdünnt 750 ccm Normalsäure zu 1000 ccm.) Da 1000 ccm Normalsäure 132,45 krystallisirtes Hydroxyd sättigen, so sättigen 750 ccm 99,34 g Hydroxyd ($1000 : 132,45 = 75 : x$; $x = 99,34$). Werden diese 750 ccm Normalsäure mit Wasser zu 1000 ccm verdünnt, so entspricht 1 ccm dieser $^3/_4$-Normalsäure 0,09934 g Strontiumhydroxyd; für die Zahl 0,09934 kann 0,1 g gesetzt werden.

Wendet man nun 10 g oder 10 ccm der zu titrirenden Substanz an, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter der $^3/_4$-Normalsäure directe Procente krystallisirten Strontiumoxydes an.

Gebrannte Masse. 20 g eines gut gewählten, gepulverten und gemischten Durchschnittsmusters werden in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 200 ccm heissem Wasser übergossen und zum Kochen erhitzt; sobald Aufwallen eintritt, werden nochmals 200 ccm heisses Wasser hinzugesetzt und nochmals aufgekocht. Man verstopft den Kolben lose, um die kohlensäurehaltige Luft abzuhalten, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, mischt, filtrirt und titrirt einen aliquoten Theil der Flüssigkeit.

Löschrückstände. Man befreit dieselben möglichst von den Laugen und reibt die verschiedenen Proben in einer Reibschale zu einem gleichartigen feinen Brei, welcher in dieser Form zur Untersuchung gelangt. Zur Bestimmung des Hydroxydes verfährt man, wie bei der gebrannten Masse angegeben ist. (Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, da etwas Aetzkalk mit in Lösung geht.)

Zur Bestimmung des „Unlöslichen“ kocht man den feuchten Rückstand (5 bis 10 g) mit verdünnter Essigsäure, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt (Eisenoxyd und Thonerde werden hierbei der Kürze halber zu dem „Unlöslichen“ gerechnet).

Die Ermittelung des Strontiumcarbonates geschieht wie beim Strontianit angegeben, nur wählt man zur Zersetzung nicht Salpetersäure, sondern Essigsäure, welche wohl Strontiumcarbonat, Calciumcarbonat und Calciumhydrat löst, aber das vorhandene Strontiumsilicat, Schwefelsäuresalze etc. zum grössten Theile unzersetzt lässt.

Obwohl der Kalk fast nur als Calciumhydrat vorhanden ist, wird er doch als Carbonat in der Analyse aufgeführt.

Man nimmt 20 g des feuchten Breies und 25 ccm Essigsäure, die Gesammtflüssigkeit füllt man zu 500 ccm auf. Aus 100 ccm des klaren Filtrats werden nun heiss durch Ammoniumcarbonat das Strontium und Calcium in Form der Carbonate gefällt. Den Niederschlag sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht gut aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

Zur Trennung und gesonderten Bestimmung der beiden Carbonate kann man entweder die oben beschriebene Aether-Alkoholmethode anwenden, oder die für technische Zwecke hinreichend genau und schnell ausführbare indirecte Methode von Fresenius [1]), nach welcher man im getrockneten Niederschlage den Gesammt-Kohlendioxydgehalt bestimmt und aus diesem unter Zuhülfenahme von auf die Zusammensetzung der beiden Carbonate begründeten Formeln den Gehalt an Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat berechnet.

Man wägt eine kleine Menge des Niederschlags ab, giebt dieselbe in ein Becherglas, rührt mit etwas Wasser an und fügt 25,0 ccm Normalsalpetersäure hinzu. Bleibt die Flüssigkeit getrübt oder ein Theil der Carbonate unzersetzt, so fügt man weitere 25 ccm Säure hinzu, kocht die Flüssigkeit, um das Kohlendioxyd völlig auszutreiben, setzt Lackmustinctur oder Rosolsäure hinzu und titrirt mit Normalnatronlauge wie üblich zurück. — Jeder zur Auflösung der Carbonate verbrauchte Cubikcentimeter Normalsäure, deren Menge auf 100 Theile Carbonate umgerechnet wird, zeigt 0,022 g Kohlendioxyd an.

Auf Grund der oben erwähnten Fresenius'schen Formeln hat Sidersky [2]) eine Tabelle berechnet, welche ohne Weiteres erkennen lässt, wie viel Procente Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat in 100 Theilen des Gemenges der Carbonate enthalten waren.

Sidersky's Tabelle zur Ermittelung von Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat aus dem gefundenen Kohlendioxyd.

Gefunden	Berechnet		Berechnet		Gefunden	Berechnet		Berechnet	
CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO	CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO
29,89	100,00	0,00	70,11	0,00	37	49,61	50,39	34,74	28,22
30	99,22	0,78	69,56	0,44	38	42,52	57,48	29,81	32,19
31	92,13	7,87	64,59	4,41	39	35,44	64,56	24,85	36,15
32	85,04	14,96	59,61	8,39	40	28,35	71,65	19,88	40,12
33	77,96	22,04	54,66	12,35	41	21,26	78,74	14,91	44,09
34	70,87	29,13	49,69	16,31	42	14,17	85,83	9,93	48,07
35	63,78	36,29	44,72	20,28	43	7,09	92,91	4,97	52,03
36	56,70	43,30	39,75	24,25	44	0,00	100,00	0,00	56,00

1) Quantitative Analyse, §. 154, S. 39.

2) Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1884, S. 892.

	Addiren		Addiren			Addiren		Addiren	
CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO	CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO
0,1	— 0,71	+ 0,71	— 0,50	+ 0,40	0,01	— 0,07	+ 0,07	— 0,05	+ 0,04
0,2	— 1,42	+ 1,42	— 0,99	+ 0,79	0,02	— 0,14	+ 0,14	— 0,10	+ 0,08
0,3	— 2,13	+ 2,13	— 1,49	+ 1,19	0,03	— 0,21	+ 0,21	— 0,15	+ 0,12
0,4	— 2,83	+ 2,83	— 1,99	+ 1,58	0,04	— 0,28	+ 0,28	— 0,20	+ 0,16
0,5	— 3,54	+ 3,54	— 2,49	+ 1,98	0,05	— 0,35	+ 0,35	— 0,25	+ 0,20
0,6	— 4,25	+ 4,25	— 2,98	+ 2,39	0,06	— 0,43	+ 0,43	— 0,30	+ 0,24
0,7	— 4,96	+ 4,96	— 3,48	+ 2,79	0,07	— 0,50	+ 0,50	— 0,35	+ 0,28
0,8	— 5,67	+ 5,67	— 3,97	+ 3,18	0,08	— 0,57	+ 0,57	— 0,40	+ 0,32
0,9	— 6,38	+ 6,38	— 4,47	+ 3,57	0,09	— 0,64	+ 0,64	— 0,45	+ 0,36

Vom feuchten Brei wird nun noch eine **Wasserbestimmung** ausgeführt und die gefundenen Mengen Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat auf Trockensubstanz umgerechnet.

Ein Beispiel wird die Rechnungsweise zeigen. 20 g des Breies sind mit Wasser ausgekocht und auf 500 ccm Volum gebracht worden; 250 ccm des Filtrates (= 10 g Substanz) verbrauchten bei der Titration mit $^3/_4$-Normalsäure 1,3 ccm; der Rückstand enthält deshalb im feuchten Zustande 1,3 Proc. Strontiumhydroxyd.

20 g Rückstand werden mit Essigsäure und Ammoniak behandelt, und zu 500 ccm verdünnt. 100 ccm des Filtrates (= 4,0 g feuchter Rückstand) gaben 1,353 g reine Carbonate, 0,553 g der letzteren verbrauchten nach dem Zersetzen mit 25 ccm Normalsäure beim Zurücktitriren 16,3 ccm Normalnatronlauge, mithin waren 8,7 ccm Säure zur Zersetzung von 0,553 g Carbonat nöthig gewesen (25 — 16,3 = 8,7), welche 8,7 × 0,022 g = 0,1914 g Kohlendioxyd anzeigen.

In 100 g Rückstand sind, da in 4 g 1,353 g vorhanden, 33,82 g Carbonate (4 : 1353 = 100 : x) und in 100 g Carbonate sind, da in 0,553 g 0,1914 g Kohlendioxyd, 34,6 g Kohlendioxyd (0,553 : 0,1914 = 100 : x) vorhanden.

Aus der Sidersky'schen Tabelle berechnen sich nun in 100 Theilen Carbonaten auf 34 Theile gefundenes Kohlendioxyd 70,78 Strontiumcarbonat und 29,13 Calciumcarbonat, während für 0,6 g überschiessendes Kohlendioxyd 4,25 beim Strontiumcarbonat abzuziehen, aber beim Calciumcarbonat hinzu zu zählen ist.

Demnach enthalten 100 Theile der untersuchten Carbonate:

70,78 — 4,25 = 66,53 Proc. Strontiumcarbonat
29,13 + 4,25 = 33,38 Proc. Calciumcarbonat.

Da nun 100 Theile feuchter Rückstand 33,82 Carbonate geben, so würden im Rückstand 22,50 Strontiumcarbonat (100 : 66,53 = 33,82 : x, $x = \frac{66{,}53 \,.\, 36{,}82}{100}$ = 22,50) und ein Calciumgehalt, welcher 33,82 — 22,50 = 11,32 Proc. Calciumcarbonat entspräche, vorhanden sein. Für den wasserfreien Rückstand ergäbe sich bei 53,3 Proc. Wassergehalt des Rückstandes (46,7 Proc. Trockensubstanz: 46,7): 22,50 = 100 : x = 48,2 Strontiumcarbonat und 46,7 : 11,32 = 100 : x = 24,2 Proc. Calciumcarbonat.

Will man den Rückstand im trocknen Zustande untersuchen, so muss das vorhandene Calciumhydroxyd mit Ammoniumcarbonat in Calciumcarbonat umgewandelt werden. Man rührt den Rückstand mit Wasser und Ammoniumcarbonat zu einem Brei an, trocknet und wiederholt die Operation öfter, bis eine Probe des Rückstandes mit Salmiaklösung geschüttelt Curcumapapier nicht mehr bräunt; meistens ist nur eine Operation nöthig. Die weitere Untersuchung des trockenen und nun an der Luft unveränderlichen Pulvers geschieht wie oben beschrieben (Unlösliches, Strontium- und Calciumcarbonat).

Strontiumsaccharat. Die Untersuchung des Strontiumsaccharates schliesst sich den für die Analyse des Calciumsaccharates gegebenen Vorschriften genau an. Man bestimmt den Zuckergehalt im unsaturirten Saccharat durch Polarisation, nachdem das Saccharat durch Essigsäure vollständig zerlegt ist (überschüssige Essigsäure ist durch Natriumcarbonat zu neutralisiren). Einen Gehalt an Strontiumoxyd (oder Strontiumhydroxyd) bestimmt man durch Titration mit Normalsalpetersäure, wie oben ausführlich beschrieben (1,0 ccm Normalsäure = 0,0516 g Strontiumoxyd und 0,13245 g Strontiumhydroxyd). Im saturirten Saft kann man durch Eintrocknen den Trockensubstanzgehalt, den Zuckergehalt, durch Differenz den Nichtzuckergehalt, den Quotienten, den Gesammtaschengehalt und wenn nöthig die einzelnen Aschenbestandtheile bestimmen. Zusammenstellung und Berechnung der Resultate wird genau so ausgeführt, wie bei dem Calciumsaccharat (S. 284 ff.) angegeben worden ist [1].

Abfalllaugen. Dieselben sind dunkelbraun gefärbte Flüssigkeiten von schwacher Concentration. Sie sind von alkalischer Beschaffenheit, enthalten neben geringen Mengen Zucker den grössten Theil der in den Melassen vorhanden gewesenen Salze und organische Stoffe. Die Laugen sollen möglichst frei von Strontium sein und dürfen auf Zusatz von Natriumcarbonat keine Trübung von Strontiumcarbonat geben.

Zur Feststellung des Werthes der Laugen als Düngemittel ist die Bestimmung des Gehaltes an Kaliumsalzen und Stickstoff nothwendig. Häufig werden die Laugen eingedampft und concentrirt an Düngerfabriken abgegeben oder sie werden in den Fabriken (wobei der Stickstoff in Form von Ammoniak gewonnen wird) verkohlt und verascht und in der Form von sogenannter Schlempekohle in den Handel gebracht. Der Handelswerth wird bestimmt durch den Gehalt an Kaliumsalzen (Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat), welcher nach üblicher analytischer Methode zu ermitteln ist.

Untersucht man die Laugen, so berechnet man die gefundenen Werthe auf Volumprocente, da dieselben meistens nur gemessen werden.

Die Betriebscontrole erstreckt sich also auf Feststellung des specifischen Gewichtes der Laugen, der Ermittelung des Zuckers durch Polarisation in der neutralisirten Flüssigkeit, der Trockensubstanzbestimmung durch

---

[1]) Baryumsaccharat wird analog dem Strontiumsaccharat untersucht.

Eindampfen mit Sand, und der Ermittelung der Asche nach den früher angegebenen Methoden (Carbonatasche). Soll die Asche auf einzelne Bestandtheile, als Kalium-, Calciumsalze etc., untersucht werden, so geschieht dies nach den gewöhnlichen analytischen Methoden.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Die Producte der Rohzuckerfabriken bezeichnet man mit dem Namen: „Erste Producte" und „Nachproducte".

Die ersten Producte schwanken zwischen einer Polarisation von 93 bis 98 Proc. Zucker (über 99 Proc. zuckerpolarisirende erste Producte werden „Krystallzucker" genannt) und einem Aschengehalt von 0,5 bis 2,0 Procent. Nachproducte zeigen eine sehr wechselnde Zusammensetzung: 87 bis 95 Proc. Zucker und 1,8 bis 4 Proc. Asche. (Die Osmoseproducte rechnet man zu den Nachproducten.)

Die Untersuchung der Producte erstreckt sich auf Ermittelung des Zucker-, Wasser-, Aschen- und organischen Nichtzuckergehalts. Für Zwecke der Raffination ist es wichtig, den Invertzuckergehalt sowie das „Rendement" eines Rohzuckers zu wissen; auch Prüfung der Producte auf Schwefligsäure wird vielfach verlangt. Bei einzelnen dunklen Nachproducten ist zuweilen die Farbenbestimmung nöthig.

Die Untersuchung selbst. *Wassergehalt.* Die Ermittelung desselben geschieht auf übliche Weise durch Trocknung bei 100°. Vorsicht ist hierbei in sofern anzuwenden, als das getrocknete Product nicht bräunlich gefärbt (bei I. Producten) erscheinen und den Geruch nach verbranntem Zucker (Caramel) nicht zeigen darf.

Zuckergehalt. Diesen bestimmt man nur durch Polarisation. Das Normalquantum wird im Scheibler'schen Neusilberschälchen abgewogen, in demselben gelöst und die Lösung in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht. Nach Zusatz von einigen Tropfen Bleiessig (andere Klärungsmittel siehe oben S. 197) wird zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, filtrirt und polarisirt. Die abgelesenen Grade sind direct Procente Zucker.

Es ist anzurathen, bei den Untersuchungen der „Producte" auf Zucker mehrere Bestimmungen auszuführen, da bei denselben immerhin eine grössere Genauigkeit gefordert wird. Man muss daher den gefundenen Zahlenwerth in Bezug auf Richtigkeit controliren; dies geschieht am bequemsten dadurch, dass man diejenige Menge Zucker ausrechnet und zu einer neuen Polarisation verwendet, welche in 100 ccm gelöst eine Drehung von genau 100° hervorbringen musste. Diese von Scheibler angegebene Controlirungsmethode nennt man die „Hundert-Polarisation". Hätte man z. B. bei Anwendung des Normalgewichtes (13,024 g in 50 ccm) in einem Zucker = 96,2° Drehung = 96,2 Proc. Zucker gefunden, so müssten von demselben Producte 13,538 g

$$96{,}2 : 13{,}024 = 100 : x;\ x = \frac{13{,}024 \cdot 100}{96{,}2}$$

bei der Polarisation 100° Drehung bewirken, wenn die erste gefundene Polarisation von 96,2 richtig gewesen war. Wäre nun bei der letzten Polarisation nicht 100° gefunden (vorausgesetzt, dass der 100-Punkt der Scala richtig ist), so würde die erste Polarisation falsch sein und müsste, wären z. B. nur 99,8 Proc. gefunden, reducirt werden:

$$13{,}538 : 99{,}8 = 13{,}024 : x;\ x = 96{,}01.$$

Um jeder Rechnung überhoben zu sein, hat Scheibler eine Tabelle [1]) geliefert, aus welcher die statt des Normalquantums abzuwägenden Mengen für Polarisationen zwischen 82 und 100 Proc. ersichtlich sind (s. Tab. a. f. S.).

Nichtzuckergehalt. Dieser wird aus der Differenz bestimmt. Nichtzucker = 100 — Polarisation — Wasser. Vom Nichtzucker wird die Asche nach Scheibler's Methode bestimmt. 2 bis 3 g Zucker werden im Platinschälchen vorsichtig mit 3 bis 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen, langsam erhitzt und dann in der Platinmuffel verascht. Vom Gewicht der Asche ist $^1/_{10}$ derselben für den Schwefelsäurezusatz zu kürzen. Nichtzucker — Asche (Sulfatasche, Salze) = organischer Nichtzucker.

Sollen die Aschenbestandtheile näher bestimmt werden, so ist ein grösseres Quantum Zucker ohne Schwefelsäurezusatz zu veraschen und die so erhaltene Carbonatasche nach den gewöhnlichen analytischen Methoden zu untersuchen.

Die Bestandtheile des organischen Nichtzuckers werden ebenfalls näher nach den Methoden, wie im Anhang Seite 304 ff. ausführlich beschrieben ist, untersucht, sobald über diese Bestandtheile Aufklärung verlangt wird.

Liegen Producte vor, bei welchen man die gefundene Zuckermenge als nicht richtig ansieht und bei denen man Körper vermuthet, die einen störenden Einfluss auf das polarimetrische Ergebniss ausgeübt haben (Producte von Melasseentzuckerungsfabriken etc.), so können die Producte auch nach den Inversionsmethoden, welche S. 200 ausführlich beschrieben worden sind, untersucht werden. Nachproducte, Osmoseproducte etc. untersucht man meistens nach der Alkoholmethode; dabei müssen sehr geringe Mengen Bleiessig angewandt werden.

Invertzucker. Für die Bestimmung des Invertzuckers neben grossen Mengen Saccharose in den Rübenzuckern existiren eine Menge der verschiedensten Vorschriften, welche jedoch durch Soxhlet's bahnbrechende Versuche hinfällig geworden sind, und auf welche einzugehen nicht mehr lohnt. Soxhlet selbst verbesserte die alte Titrirmethode mittelst Fehling'scher Lösung so, dass dieselbe auch zur Bestimmung

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, **21**, 320.

Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation.

Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen		Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen	
	Gramme	Gramme mehr		Gramme	Gramme mehr
82,0	15,883	2,859	86,7	15,022	1,998
82,1	15,864	2,840	86,8	15,005	1,981
82,2	15,844	2,820	86,9	14,987	1,963
82,3	15,825	2,801	87,0	14,970	1,946
82,4	15,806	2,782	87,1	14,953	1,929
82,5	15,787	2,763	87,2	14,936	1,912
82,6	15,768	2,744	87,3	14,919	1,895
82,7	15,748	2,724	87,4	14,902	1,878
82,8	15,729	2,705	87,5	14,885	1,861
82,9	15,710	2,686	87,6	14,868	1,844
83,0	15,692	2,668	87,7	14,851	1,827
83,1	15,673	2,649	87,8	14,834	1,810
83,2	15,654	2,630	87,9	14,817	1,793
83,3	15,635	2,611	88,0	14,800	1,776
83,4	15,616	2,592	88,1	14,783	1,759
83,5	15,598	2,574	88,2	14,766	1,742
83,6	15,579	2,555	88,3	14,750	1,726
83,7	15,560	2,536	88,4	14,733	1,709
83,8	15,542	2,518	88,5	14,717	1,693
83,9	15,523	2,499	88,6	14,700	1,676
84,0	15,505	2,481	88,7	14,683	1,659
84,1	15,486	2,462	88,8	14,667	1,643
84,2	15,468	2,444	88,9	14,650	1,626
84,3	15,450	2,426	89,0	14,634	1,610
84,4	15,431	2,407	89,1	14,617	1,593
84,5	15,413	2,389	89,2	14,601	1,577
84,6	15,395	2,371	89,3	14,585	1,561
84,7	15,377	2,353	89,4	14,568	1,544
84,8	15,358	2,334	89,5	14,552	1,528
84,9	15,340	2,316	89,6	14,536	1,512
85,0	15,322	2,298	89,7	14,520	1,496
85,1	15,304	2,280	89,8	14,503	1,479
85,2	15,286	2,262	89,9	14,487	1,463
85,3	15,268	2,244	90,0	14,471	1,447
85,4	15,251	2,227	90,1	14,455	1,431
85,5	15,233	2,209	90,2	14,439	1,415
85,6	15,215	2,191	90,3	14,423	1,399
85,7	15,197	2,173	90,4	14,407	1,383
85,8	15,179	2,155	90,5	14,391	1,367
85,9	15,162	2,138	90,6	14,375	1,351
86,0	15,144	2,120	90,7	14,359	1,335
86,1	15,127	2,103	90,8	14,344	1,320
86,2	15,109	2,085	90,9	14,328	1,304
86,3	15,092	2,068	91,0	14,312	1,228
86,4	15,074	2,050	91,1	14,296	1,272
86,5	15,057	2,033	91,2	14,281	1,257
86,6	15,039	2,015	91,3	14,265	1,241

Scheibler's Tabelle für die Hundert-Polarisation.

Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen		Abgelesene Grade	Statt 13,024 g sind zu nehmen	
	Gramme	Gramme mehr		Gramme	Gramme mehr
91.4	14,249	1,225	95,8	13,595	0,571
91,5	14,234	1,210	95,9	13,581	0,557
91,6	14,218	1,194	96,0	13,567	0,543
91,7	14,203	1,179	96,1	13,553	0,529
91,8	14,187	1,163	96,2	13,538	0,514
91,9	14,172	1,148	96,3	13,524	0,500
92,0	14,157	1,133	96,4	13,510	0,486
92,1	14,141	1,117	96,5	13,496	0,472
92,2	14,126	1,102	96,6	13,482	0,458
92,3	14,111	1,087	96,7	13,468	0,444
92,4	14,095	1,071	96,8	13,455	0,431
92,5	14,080	1,056	96,9	13,441	0,417
92,6	14,065	1,041	97,0	13,427	0,403
92,7	14,050	1,026	97,1	13,413	0,389
92,8	14,034	1,010	97,2	13,399	0,375
92,9	14,019	0,995	97,3	13,385	0,361
93,0	14,004	0,980	97,4	13,372	0,348
93,1	13,989	0,965	97,5	13,358	0,334
93,2	13,974	0,950	97,6	13,344	0,320
93,3	13,959	0,935	97,7	13,331	0,307
93,4	13,944	0,920	97,8	13,317	0,293
93,5	13,929	0,905	97,9	13,303	0,279
93,6	13,915	0,891	98,0	13,290	0,266
93,7	13,900	0,876	98,1	13,276	0,252
93,8	13,885	0,861	98,2	13,263	0,239
93,9	13,870	0,846	98,3	13,249	0,225
94,0	13,855	0,831	98,4	13,236	0,212
94,1	13,841	0,817	98,5	13,222	0,198
94,2	13,826	0,802	98,6	13,209	0,185
94,3	13,811	0,787	98,7	13,196	0,172
94,4	13,797	0,773	98,8	13,182	0,158
94,5	13,782	0,758	98,9	13,169	0,145
94,6	13,767	0,743	99,0	13,156	0,132
94,7	13,753	0,729	99,1	13,142	0,118
94,8	13,738	0,714	99,2	13,129	0,105
94,9	13,724	0,700	99,3	13,116	0,092
95,0	13,710	0,686	99,4	13,103	0,079
95,1	13,695	0,671	99,5	13,089	0,065
95,2	13,681	0,657	99,6	13,076	0,052
95,3	13,666	0,642	99,7	13,063	0,039
95,4	13,652	0,628	99,8	13,050	0,026
95,5	13,638	0,614	99,9	13,037	0,013
95,6	13,623	0,599	100,0	13,024	0,000
95,7	13,609	0,585			

des Invertzuckers neben Saccharose anwendbar wurde, dadurch, dass man Lösungen benutzt, welche $^1/_2$ bis 1 Proc. Invertzucker enthalten. Da aber die Rübenzucker meistens nur geringe Mengen dieses Zuckers enthalten, so ist es unmöglich, solche $^1/_2$procentige Lösungen herzustellen. Man bestimmt deshalb jetzt allgemein den Invertzucker in den Laboratorien gewichtsanalytisch, indem man das durch denselben aus der Fehling'schen Lösung gefällte Kupferoxydul im Wasserstoffstrome reducirt und das erhaltene Kupfer wägt. Die Menge der anwesenden Saccharose beeinflusst aber die Menge des durch den Invertzucker gefällten Kupferoxyduls sehr erheblich und es liegt auf der Hand, dass die empfohlenen Tabellen zur Berechnung von Invertzucker aus der reducirten Kupfermenge, welche mit Hülfe von reinem Invertzucker berechnet worden sind, sich als ungenau erweisen.

Es war Meissl[1]), welcher zuerst eine Tabelle, die den Einfluss der Saccharose berücksichtigte, aufstellte, leider aber nicht für Invertzuckermengen unter 1 Proc. Meissl bediente sich der nach Soxhlet'scher Vorschrift (siehe bei Traubenzucker) bereiteten Fehling'schen Lösung. Bei Invertzuckermengen unter 1 Proc. empfiehlt Meissl deshalb das umständlich zeitraubende Soxhlet'sche Titrirverfahren, natürlich ohne Herstellung von $^1/_2$procentigen Invertzuckerlösungen.

Von zwei englischen Chemikern Biggart und Patterson[2]) sind zwei neue Methoden angegeben worden, welche die Bestimmung geringer Invertzuckermengen bezwecken, und welche ausschliesslich zur Untersuchung der Rübenzucker dienen sollen. Beide Methoden haben aber in Deutschland eine so herbe Kritik erfahren, dass wir uns mit einem Hinweis auf dieselben begnügen. Herzfeld[3]) hat den Gegenstand einer erneuten Prüfung unterzogen und eine Untersuchungsmethode angegeben, welche jetzt als die beste und genaueste gilt, die von den Handelschemikern Deutschlands adoptirt worden ist und welche wir hier mittheilen.

Herzfeld's Methode. Der Invertzucker hat ein verschiedenes Reductionsvermögen gegen verschieden zusammengesetzte Fehling'sche Lösungen; das Reductionsvermögen wird erst nach zwei Minuten langem Kochen constant und verändert sich bis zu einer Kochdauer von fünf Minuten nur wenig. Ein Erhitzen unter zwei Minuten ist jedoch nicht zu empfehlen, weil die Einwirkung der Saccharose zu stark hervortritt. Die Menge derselben neben Invertzucker beeinflusst das Resultat in erheblicher Weise. Meissl's Tabelle gilt deshalb nur für Invertzuckermengen von über 1 Proc., Allihn's Tabelle gilt nur für Invertzuckermengen ohne Saccharose bei halbstündlichem Kochen. Die Rübenzucker müssen zur Invertzuckerbestimmung unbedingt mit Bleiessig behandelt werden; das

[1]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustr. d. D. R. 1879, S. 1034.

[2]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustr. d. D. R. 1885, S. 321; the Sugar Cane 1885, 188, 132.

[3]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustr. d. D. R. 1885, 985.

überschüssige Blei ist nach dem Filtriren zu entfernen. Das Kupferoxydul ist im Wasserstoffstrome zu reduciren und als Kupfer zu wägen.

Als Fehling'sche Lösung dienen die nach Märcker und Soxhlet vorgeschlagenen und getrennt gehaltenen Flüssigkeiten von

a) 34,639 g krystallisirtem Kupfervitriol in 500 ccm Wasser,

b) 173 g krystallisirtes Seignettesalz in 400 ccm Wasser, welchem 100 ccm Natronlauge, die 500 g Natronhydrat im Liter enthält, hinzugefügt werden.

Zu jeder Invertzuckerbestimmung sind 10 g Zucker zu nehmen; man wird deshalb 25 g der Probe mit Bleiessig zu 100 ccm lösen, 60 ccm des Filtrates zur Entfernung des Bleies mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat versetzen und zu 75 ccm auffüllen; 50 ccm dieser Flüssigkeit entsprechen dann 10 g Substanz.

Enthalten die zu untersuchenden Zucker keine mit Bleiessig fällbaren Substanzen, so löst man 20 g zu 100 ccm, filtrirt und verwendet vom Filtrat 50 ccm. Die Filtration darf nicht unterlassen werden, da mechanische Verunreinigungen das Resultat beeinflussen.

Ausführung der Analyse. 500 ccm der wie oben angegeben bereiteten Zuckerlösung werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm Seignettesalz-Natronlauge und 25 ccm Kupferlösung) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche gebracht, gut umgeschwenkt und unter Schütteln möglichst rasch zum Sieden erhitzt. Sobald der Kochpunkt eingetreten ist, erhält man die Flüssigkeitsmengen genau zwei Minuten lang mit kleiner Flamme im Kochen. Zur Zeitbestimmung kann man sich zweckmässig einer kleinen Sanduhr bedienen, welche nach zwei Minuten eine Glocke ertönen lässt.

Das Umschütteln der Flüssigkeit ist nöthig, da sich öfter ein grüngefärbter Kupferniederschlag in Folge von Ueberhitzung der Glaswände absetzt, welcher nicht wieder in Lösung geht. Um dies zu verhindern, hat Herzfeld das Drahtnetz mit einer Asbestpappe bedeckt, welche mit einem der Bodenweite des Erlenmeyer'schen Kolbens entsprechenden Ausschnitt versehen ist. Nach dem Kochen wird die Flasche sofort von der Flamme entfernt, worauf man 100 ccm kaltes, luftfreies, destillirtes Wasser in dieselbe bringt (um den Inhalt rasch abzukühlen und so nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern) und mittelst einer guten Luftpumpe durch das gewogene Asbestrohr (beim Traubenzucker beschrieben) abfiltrirt. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, bringt man den Niederschlag mit kaltem Wasser auf das Filter, weil bei solcher Behandlung das lästige Anhaften des Kupferoxyduls an den Glaswänden nicht in dem Maasse auftritt, wie bei der Verwendung von heissem Wasser und wäscht dann den Niederschlag mit 300 bis 400 ccm siedend heissem Wasser aus. Ist das Auswaschen vollendet, so deckt man mit circa 20 ccm absolutem Alkohol und etwas Aether und trocknet das Röhrchen in einem auf 120 bis 130° erhitzten Trockenschrank. Nach dem Trocknen erhitzt man denjenigen Theil des Röhrchens, wo das ab-

filtrirte Kupferoxydul über dem Asbest liegt, über einem Brenner bis zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und um vorhandene organische Substanzen zu verbrennen. Diese Vornahme darf nicht unterlassen werden, da bei Bestimmung geringer Invertzuckermengen im Zucker augenscheinlich stets eine organische Kupferverbindung neben Kupferoxydul ausfällt, deren Natur noch nicht bekannt ist [1]).

Das Kupferoxyd wird hierauf in bekannter Weise, wie beim Traubenzucker (S. 142 ff.) näher beschrieben, zu Kupfer im Wasserstoffstrome reducirt und als solches gewogen. Zur Berechnung des Invertzuckergehaltes aus dem gefundenen Kupfer hat Herzfeld die folgende Tabelle aufgestellt:

Cu Milligramme	Invertzucker Procent	Cu Milligramme	Invertzucker Procent
50	0,05	185	0,76
55	0,07	190	0,79
60	0,09	195	0,82
65	0,11	200	0,85
70	0,14	205	0,88
75	0,16	210	0,90
80	0,19	215	0,93
85	0,21	220	0,96
90	0,24	225	0,99
95	0,27	230	1,02
100	0,30	235	1,05
105	0,32	240	1,07
110	0,35	245	1,10
115	0,38	250	1,13
120	0,40	255	1,16
125	0,43	260	1,19
130	0,45	265	1,21
135	0,48	270	1,24
140	0,51	275	1,27
145	0,53	280	1,30
150	0,56	285	1,33
155	0,59	290	1,36
160	0,62	295	1,38
165	0,65	300	1,41
170	0,68	305	1,44
175	0,71	310	1,47
180	0,74	315	1,50

Rechnet man die höheren Werthe auf Meissl's Tabelle um, so ergiebt sich eine genaue Uebereinstimmung zwischen Meissl's und Herz-

[1]) Nach Herzfeld ist dies vielleicht derselbe Körper, welcher in reichlicher Menge als grüner Niederschlag ausfällt, wenn concentrirte Fehling'sche Lösung mit concentrirter Saccharoselösung erhitzt wird. Verfährt man nicht in vorgeschriebener Weise, so ist der Asbest in den regenerirten Röhren von Kohlenstoff schwach gefärbt und zeigt das Rohr in Folge dessen eine Gewichtszunahme von 1 bis 3 Milligrammen.

feld's Zahlen. Sind grössere Mengen Invertzucker vorhanden, so wird man die Meissl'sche Tabelle benutzen, im Rübenzucker kommen jedoch nur ausnahmsweise grössere Invertzuckermengen vor.

Die Bodenbender'sche Differenzmethode. Die Bleiessigfällung ist nothwendig, da viele Rübenzucker neben Invertzucker noch fremde, die Fehling'sche Lösung reducirende Substanzen enthalten und das Resultat der Invertzuckerbestimmung beeinflussen. Es war Bodenbender[1]), welcher hierauf besonders hinwies und welcher auf einen in den Rübenzuckern vorkommenden Körper aufmerksam machte, welcher zuvor noch nicht isolirt werden konnte, aber in der Praxis unter dem Namen der Bodenbender'schen Substanz bekannt geworden ist. Während der Invertzucker durch Kochen mit Alkalien zerstört wird, wird die betreffende Substanz nicht verändert und Bodenbender hatte auf diese Eigenschaft hin eine Invertzuckermethode gegründet, indem einmal die reducirte Kupfermenge vor dem Kochen mit Alkalien und nach dem Kochen mit Alkalien gewogen wurde; aus der Differenz ergab sich dann die für den Invertzucker anzusprechende Kupfermenge. Nach Herzfeld ist diese Differenzmethode nicht mehr anzuwenden, da er in den Rohzuckern keine durch Bleiessig nicht fällbaren Substanzen nachweisen konnte, welche die Fehling'sche Lösung reducirten. Sollten aber dennoch reducirende Substanzen nachgewiesen werden, so muss selbstverständlich die Bodenbender'sche Differenzmethode angewendet werden, nur muss, wenn man die Herzfeld'sche Tabelle benutzen will, bei der Bereitung der Fehling'schen Lösung die Menge Natriumhydroxyd weggelassen werden, welche der zur Zerstörung des Invertzuckers verwendeten Kali- oder Natronlauge äquivalent ist.

Bodenbender macht der Herzfeld'schen Methode den Vorwurf, dass es nicht möglich sei, nach derselben Invertzuckermenge unter 0,05 Proc. genau zu bestimmen, da der Einfluss der reinen Saccharose auf Fehling'sche Lösung nicht genügend gewürdigt wäre, weil alle Zucker, selbst die feinsten Raffinaden, bei Behandlung mit Fehling'scher Lösung eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul zu geben pflegen. Es sei bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ob diese geringe Kupferausscheidung ihre Ursache in einem nicht zu beseitigenden Invertzuckergehalt aller Raffinaden und Rohzucker habe, oder ob sie von einem Reductionsvermögen der Saccharose selbst herrühre oder von anderen, ähnlich wie Invertzucker wirkenden Substanzen[2]). Nach Bodenbender sollen alle Zucker bei genauer Untersuchung nach der Herzfeld'schen Methode 30 bis 50 mg Kupfer reduciren; dieser Differenz sei Rechnung zu tragen.

Nachdem schon früher Degner und Schweitzer das Soldani'sche Reagens (Lösung von 15 g Kupfercarbonat und 416 g Kaliumbicarbonat

---

[1]) Herbertz, Deutsche Zuckerindustrie 1884, S. 1253, 1302.

[2]) Zeitschr. d. V. f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. 1886, S. 201.

in 1400 ccm Wasser) zur Invertzuckerbestimmung empfohlen hatten, weil es gegen die Saccharose viel widerstandsfähiger als die Fehling'sche Lösung sei, haben neuerdings Bodenbender und Scheller[1]), dann auch andere Forscher diese Beobachtungen bestätigt und eine Methode näher beschrieben, auf welche wir verweisen; bei geringen Invertzuckermengen bedient man sich jetzt der Vorschriften von Bodenbender und Scheller.

Bestimmung des Raffinationswerthes (Rendement) der Rohzuckerproducte. Unter Raffinationswerth oder Rendement eines Rohzuckers versteht man eine Zahl, welche angiebt, wie viel reiner krystallisirbarer Zucker (100procentiger) bei dem Raffinationsprocesse zu gewinnen ist. Der Raffinationsprocess ist in diesem Falle als idealer anzusehen, bei welchem Fabrikationsverluste ausgeschlossen sind; es bedeutet also das Rendement die Menge Zucker, welche theoretisch gewonnen werden kann. Zu diesem Zwecke hat Scheibler[2]) ein Verfahren angegeben, welches unter Anwendung geringer Hülfsmittel gestattet, diese Zahl durch den Versuch direct zu finden.

Scheibler's Verfahren. Dasselbe besteht kurz darin, dass man die Rohzucker mit einer gesättigten, mit Essigsäure versetzten alkoholischen Zuckerlösung behandelt, wobei die verunreinigenden (Melasse bildenden) Bestandtheile aufgelöst und entfernt werden und der krystallisirbare Zucker zurückbleibt. Man lässt verschiedene Flüssigkeiten nach einander in bestimmter Reihenfolge auf den Rohzucker einwirken und polarisirt schliesslich den Rückstand, da ja immer noch gewisse Bestandtheile (unlösliche Asche etc.) zurückbleiben. — Zur Ausführung des Versuchs sind fünf verschiedene Flüssigkeiten erforderlich: I. Alkohol von 85 bis 86 Proc. Tralles, welchem auf je 1 Liter 50 ccm Essigsäure zugesetzt sind; derselbe muss vollständig mit Zucker gesättigt sein. Die Sättigung ist durch tagelange Berührung mit gestossener reiner Raffinade unter häufigem Umschütteln zu erlangen. II. Alkohol von 92 Proc. Tralles; III. Alkohol von 96 Proc. Tralles; beide Flüssigkeiten müssen ebenfalls vollständig mit Zucker gesättigt sein, dürfen aber keine Essigsäure enthalten. IV. Absoluter Alkohol. V. Ein Gemisch von gleichen Raumtheilen absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether. Die Flüssigkeiten IV und V werden über gestossenem Zucker aufbewahrt, um, wenn geringe Wassermengen vorhanden sein sollten, dieselben mit Zucker zu sättigen.

Den Apparat setzt Scheibler in folgender Weise zusammen. Die Flüssigkeiten werden zum Gebrauch aus den Vorrathsgefässen in zweihalsige Flaschen gefüllt, in welchen sich stets ein starker Rückstand von ungelöst gebliebenem Zucker befinden muss. Fig. 70 zeigt eine solche zweihalsige Flasche mit Hebervorrichtung (*a*) und Chlorcalciumrohr (*b*),

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. **37**, 138.

[2]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. **22**, 306, 843, 931; **23**, 304.

welches die Feuchtigkeit der eintretenden Luft absorbirt. Die Flaschen für die Flüssigkeiten I, II und III werden innen mit einer Kruste von Zuckerkrystallen überzogen, welche man aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen sich ausscheiden lässt; dieselben sind ferner noch bis zur Hälfte mit erbsengrossen, abgesiebten und mit absolutem Alkohol gewaschenen Stücken von Kandis der besten Sorte gefüllt. Die Hebervorrichtung *a* besteht aus einem Glasrohr *c* und Quetschhahn mit Spitze; das Glasrohr enthält grobkörnigen, getrockneten, besten Krystallzucker, welcher durch Filzpfropfen (*d*) eingeschlossen ist, so dass bei geöffnetem Quetschhahn das Austreten fester Zuckertheile vermieden wird. Auf diese Weise gelingt es, die Lösungen bei jeder Temperatur zuckergesättigt zu erhalten. — Die Flaschen für die Lösungen IV und V bedürfen der Hebervorrichtung mit den Zuckerkrystallen nicht; es genügt ein mit Glasspitze und Quetschhahn versehener Gummischlauch. — Man numerirt die Flaschen und setzt sie auf ein passendes Gestell an einen Ort, welcher grossen Temperaturschwankungen nicht ausgesetzt ist.

Fig. 70.



Das Auswaschen des zu untersuchenden Zuckers geschieht in einem Messkölbchen (50 ccm-Kölbchen), Fig. 71 (a. f. S.), welches mit einem Absaugerohr und einem Recipienten (grösseren Kolben) zur Aufnahme der abgesaugten Flüssigkeiten verbunden ist. Der Recipient steht mit einem Bunsen'schen Aspirator oder einer Saugvorrichtung anderer Art in Verbindung. Das Absaugrohr besteht aus einer Glasröhre, welche unten eine Erweiterung besitzt, deren Mündung mit Filz überspannt als Filter dient.

Die Untersuchung des Zuckers geschieht wie folgt: Man wägt von dem zu untersuchenden Product das Normalquantum (26,048 g) resp. das halbe Normalquantum (13,024 g) ab und bringt diese Menge ohne Verlust in das 50 ccm-Kölbchen. Der Rohzucker muss eine gleichartige Masse bilden, Klümpchen und Knoten sind vorher zu zerdrücken; schmierige Nachproducte wägt man gleich im 50 ccm-Kölbchen ab, welches stets vollständig ausgetrocknet sein muss. Ist das Kölbchen mit dem Zucker beschickt, so bringt man die Röhre mit dem Filzfilter hinein, derart, dass das Filter den Boden lose berührt und setzt nun den Pfropfen darauf,

welcher gleichzeitig die Verbindung mit der Auswaschflüssigkeit herstellt. Durch die Röhre *n* mit Gummischlauch lässt man nun die Waschflüssigkeit *d* in das Kölbchen fliessen. Der Pfropfen hat seitlich noch eine offene Rinne zum Entweichen der Luft und dient zum Festhalten der beiden Glasröhren, weniger als Verschluss. Man füllt das Kölbchen mit etwa 30 ccm Waschflüssigkeit von Lösung V. Diese Aethermischung soll den in dem Wasser des Rohzuckers aufgelösten krystallisirbaren Zucker in fester Form abscheiden; derselbe fällt in feinen Krystallen aus. Man lässt den Inhalt des Kölbchens 15 Minuten lang ruhig stehen, verbindet dann durch Gummischlauch den Recipienten mit der Saugvorrichtung und saugt die Flüssigkeit von *A* durch das Filzfilter nach *B* hinüber.

Nach dem Absaugen, welches bei allen Operationen vollständig geschehen muss, streift man den Gummischlauch von *n* wieder ab und lässt

Fig. 71.



30 ccm von Flüssigkeit IV in das Kölbchen fliessen (Flüssigkeit IV ist absoluter Alkohol und dient dazu, den Zucker vollständig zu entwässern). Nach 15 Minuten saugt man diese Flüssigkeit ab. Dann füllt man mit Flüssigkeit III und nach zwei Minuten, wenn abgesaugt ist, mit Flüssigkeit II und endlich mit I. Die Flüssigkeiten II und III dienen zur Verdrängung des Alkohols; Flüssigkeit I ist die eigentliche Waschflüssigkeit. Nach Einguss dieser entfärbt sich der Zucker und giebt die Melasse an dieselbe ab. Mit Nr. I lässt man den Zucker unter Umschütteln 30 Minuten lang in Berührung, saugt ab und wiederholt diese Operation so lange und so oft, bis die über dem Zucker stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Meistens genügt ein drei- bis viermaliges Aufgiessen. Nach dem Absaugen verdrängt man die letzten Antheile von I durch II,

die Reste von II durch III und giebt dann nach abermaligem Absaugen einen Aufguss von IV. Man hat jedesmal umzuschütteln und die einzelnen Aufgüsse in Zeiträumen von zwei Minuten folgen zu lassen. Der ausgewaschene Zucker ist noch mit absolutem Alkohol durchfeuchtet, welcher sich durch Trocknen auf dem Wasserbade leicht entfernen lässt. Der übrig bleibende Rückstand ist meistens rein weiss, nur bei dunkleren Zuckern — Nachproducten — ist er gefärbt von Stoffen, welche durch die hier angewendeten Auswaschflüssigkeiten überhaupt nicht zu entfernen sind.

Man zieht nun die Auswaschröhre sorgfältig heraus, setzt einen Trichter auf das Kölbchen und spült die der Röhre anhaftenden Zuckerkryställchen mit Wasser ab; es ist nöthig, das Filzfilter vollständig auszuwaschen. Der Zucker wird aufgelöst und mit einigen Tropfen Bleiacetat- und Alaunlösung versetzt; dann füllt man die Lösung bis zur Marke des Kölbchens auf, mischt, filtrirt und polarisirt. — Die abgelesenen Grade ergeben direct den Raffinationswerth in Procenten.

Scheibler[1]) hat später vorgeschlagen, die Schlusspolarisation wegzulassen und den Zuckergehalt, da die Auswaschproducte fast chemisch reiner Zucker sind, aräometrisch zu bestimmen. — Nach dieser Abänderung hat man den ausgewaschenen und völlig trocknen Zuckerrest zu 50 ccm zu lösen — natürlich ohne klärende Zusätze —, und hiernach auf irgend eine Weise (am besten mit der Mohr'schen Wage) das specifische Gewicht der wässerigen Lösung zu bestimmen. Aus dem specifischen Gewicht der Lösung ergiebt sich der Zuckergehalt und unter Berücksichtigung des angewendeten Zuckerquantums der Raffinationswerth des untersuchten Zuckers.

Um der hierbei nothwendigen Umrechnungen überhoben zu sein, hat Scheibler eine umfangreiche Tabelle ausgerechnet (Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XXIV, 214), welche direct neben der Angabe des specifischen Gewichts den demselben entsprechenden Zuckergehalt angiebt, der aus 26,048 g (resp. 13,024 g) Auswaschproduct erhalten ist. Diese Zahl ist der Raffinationswerth des untersuchten Zuckers.

Der letztgenannten Methode möchten wir nicht den Vorzug geben, da die Bestimmung des specifischen Gewichts eine ganz besondere Sorgfalt erfordert, indem eine Differenz von 0,001 schon ein ganzes Procent im Zuckergehalt ausmacht; auch ist es nöthig, die Temperatur der Flüssigkeit genau zu beobachten resp. dieselbe auf die Normaltemperatur zu bringen. Aus diesen Gründen würden wir rathen, die Polarisation zur Ermittelung des Zuckergehaltes der aräometrischen Methode vorzuziehen.

Farbe. Soll die Farbe von dunklen Producten bestimmt werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise mit dem Stammer'schen Farben-

---

[1]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie d. D. R. XXIV, 214.

maass, wie ausführlich gelegentlich der Feststellung der Farbe der Säfte beschrieben worden ist (S. 269).

Prüfung auf Schwefligsäure. Da vielfach die gasförmige Schwefligsäure als Saturationsgas zur Ausfällung von Aetzkalk Verwendung findet, so wird oft von Zuckerproben der Nachweis gefordert, ob bei ihrer Darstellung die Schwefligsäure Verwendung gefunden hat. Calciumsulfit scheidet sich zwar bei der Fabrikation grösstentheils ab, aber geringe Mengen desselben bleiben mit anderen Sulfaten in Lösung und gehen in die Producte über.

Man löst 10 bis 15 g Zucker mit 25 ccm destillirtem Wasser in einem kleinen Kolben auf und fügt ein Stückchen chemisch reines schwefelfreies Zink und circa 5 ccm reine Salzsäure hinzu. Mittelst eines lose aufgesetzten Korkes hängt man einen mit Bleiacetat getränkten Papierstreifen so in den Hals des Kolbens, dass derselbe von der Flüssigkeit nicht berührt wird.

Ist Schwefligsäure vorhanden, so wird der sich bildende Schwefelwasserstoff das Bleipapier unter Bildung von Schwefelblei mehr oder weniger braun färben. Bei Abwesenheit von Schwefligsäure tritt eine Bräunung nicht ein.

Anhang. Nähere Untersuchung des organischen Nichtzuckers. Uebersicht. Die Untersuchung des organischen Nichtzuckers soll hier ausführlich behandelt werden, weil sich bis jetzt über diesen Gegenstand in deutschen Büchern wenig findet und weil die hier zu besprechenden Stoffe beginnen, erhöhtes Interesse für die Zuckerfabrikation zu gewinnen, ja in grösseren Fabriklaboratorien zum Theil schon jetzt nicht selten Gegenstand der Untersuchung sind. Dass die besprochenen Methoden zur Bestimmung einzelner organischer Substanzen noch viel zu wünschen übrig lassen, hat Ref. sich nicht verhehlt, doch glaubt derselbe zur weiteren Ausbildung derselben hierdurch Anregung gegeben zu haben. Das Verdienst, die verschiedenen Methoden, welche zur Nachweisung der betreffenden Stoffe dienen, zuerst gesammelt und zusammengestellt zu haben, gebührt zwei französischen Forschern, Commerson und Laugier, in ihrem „Guide pour l'analyse des matières sucrées“, Paris 1879, II. Ed.

Unter organischem Nichtzucker versteht man die Differenz zwischen Gesammtnichtzucker und Asche. Er schliesst somit alle im Gange der Analyse gemachten Fehler ein, und umfasst eine sehr grosse Anzahl von Körpern, welche im Safte und in den Fabrikationsproducten nachweislich vorkommen. Man kann diese Verbindungen in drei verschiedene, scharf charakterisirte Classen theilen.

Man löst 20 g der zu untersuchenden Substanz in destillirten…igen Vertreibung des Kohlendioxyds und neutralisirt mittelst einer verdünn… kleinen Ueberschuss, digerirt eine Stunde lang, bringt den Niederschlag … man den Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff…ffes, fügt einige Cubikcentimeter Salzsäure hinzu und filtrirt den entstanden…

Niederschlag.

Parapectin, Pectin und Parapectinsäure als weisser, gelatinöser, transparenter Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — Melassensäure in braunen Flocken, löslich in Alkohol.

Man macht dasselbe durch Zusatz von …, welcher entsteht, wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Niederschlag.

Derselbe kann enthalten Oxalsäure, Weinsäure, Calciumsulfat und -phosphat. Man behandelt kalt mit Natriumhydroxyd, filtrirt und kocht das Filtrat. Kein Niederschlag: Abwesenheit von Weinsäure; Niederschlag: Weinsaures Calcium; nachzuweisen durch Silberspiegel. — Das in der kalten Lauge ungelöst Gebliebene ist in so viel Wasser zu suspendiren, dass vorhandener Gyps gelöst wird. Man säuert mit Essigsäure an; es löst sich vorhandenes Calciumphosphat, Calciumoxalat bleibt ungelöst. Oxalsäure ist mit Goldchlorid oder mit Braunstein und Schwefelsäure als Kohlendioxyd nachzuweisen.

Man giebt 3…, Aepfel-, Bernstein-, Gluci…it Alkohol ausgewaschen, i…en dieser Lösung kein Nie…

Niederschlag

Citronensäure …bernstein-, Calciumcitrat, d… Hälften. …selbe ist in heisse… Wasser weniger l… lich als in kalte…

…nnter Sal-

…e:

mit con- …tersäure einer Lö- …carbonat, …derschlag …las Filtrat …e, kocht auf und zu. Nie- …lciumoxa- Calcium- die von …rrührende …ndig aus- …st im Fil- …ure mit …h.

I. Organische Säuren, oder solche Verbindungen, welche die Rolle einer Säure spielen können: Oxal-, Bernstein-, Aepfel-, Wein-, Citronen-, Pectin-, Parapectin-, Metapectinsäure; Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch- und Buttersäure; Asparagin-, Glucin-, Melassen- und Ulminsäure.

II. Stickstoffhaltige organische Substanzen: Eiweisskörper (Albumin, Legumin); Abkömmlinge der Eiweissarten (Tyrosin, Leucin); Fermente und stickstoffhaltige Extractivstoffe, Asparagin, Betaïn, Trimethylamin (im Anschluss Salpetersäure und Ammoniak).

III. Stickstofffreie, nicht saure organische Substanzen: Cellulose, Pectose, Pectin, Parapectin, gummiartige und schleimige Substanzen, Farbstoffe, Fett, ätherische Oele, Mannit, Alkohol, Stärkemehl, Raffinose, Saccharin.

Wir wollen nicht unbemerkt lassen, dass unter oben genannten Stoffen einige aufgeführt sind, welche direct im Rübensafte noch nicht nachgewiesen sind, dieselben entstehen aber im Laufe des Fabrikationsbetriebes und befinden sich dann im Safte. Die Nachweisungsmethoden verstehen sich für alle Arten von Säften, welche neben Rohzucker fremde Stoffe enthalten. (Bei der Schwierigkeit, alle diese Stoffe zu trennen, darf es nicht auffallen, dass mancher in neuester Zeit nachgewiesener Körper, wie Tricarballylsäure, Aconitsäure, Oxycitronensäure hier keiner Erwähnung geschieht.)

Sämmtliche der erwähnten organischen Substanzen einzeln zu bestimmen, ist zur Zeit noch nicht gelungen, da dieselben in zu geringen Mengen vorkommen.

I. Organische Säuren oder Verbindungen, welche die Rolle einer Säure spielen können. *A. Qualitative Analyse der organischen Säuren.* Bittmann[1]) hat die qualitativen Analysen derselben nach Commerson und Laugier in tabellarische Form gebracht, welche wir hier mittheilen.

---

[1]) Bittmann, Deutsche Zuckerindustrie 1879.

Tabelle II.

Seltenere nichtflüchtige Säuren.

Man löst wie bei Tabelle I 20 g Substanz auf, fällt wie dort mit neutralem Bleiacetat, bringt die Bleisalze auf ein Filter und wäscht mit ausgekochtem destillirten Wasser nach, bis das Waschwasser keine Bleireaction mehr giebt.

<table>
<tr>
<td rowspan="3">Niederschlag.
Derselbe enthält Bleisalze organischer Säuren; auch Bleisulfat und -phosphat. In geringen Mengen kann sich im Bleiniederschlage auch Parapectin finden. (Pectin wird nur durch basisches Bleiacetat gefällt.)
Ueber die Abscheidung der Stoffe siehe nebenstehend (Spalte 2).</td>
<td colspan="4">Filtrat 1.
Man giebt eine Lösung von basischem Bleiacetat im Ueberschuss zu, filtrirt den Niederschlag und wäscht denselben aus.</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="2">Niederschlag.
Man suspendirt denselben in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das Schwefelblei ab, verjagt im Filtrat den Schwefelwasserstoff durch Kochen, setzt Alkohol und einige Cubikcentimeter Essigsäure zu. Es entsteht ein Niederschlag, welcher abfiltrirt wird.</td>
<td colspan="2">Filtrat 2.
Enthält Asparagin- und Metapectinsäure. Man giebt einige Cubikcentimeter einer ammoniakalischen Lösung von Bleiacetat zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht aus, zersetzt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt dann Bleisulfid ab, dampft das Filtrat stark ein, giebt das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht zu und erhitzt eine Viertelstunde. Die Asparaginsäure bleibt unzersetzt, die Metapectinsäure spaltet sich in Oxalsäure, welche in Lösung geht, und in Mucinsäure, die beim Erkalten auskrystallisirt. Man filtrirt ab.</td>
</tr>
<tr>
<td>Niederschlag.
Pectin und Parapectin. Man kann diese Stoffe von vornherein mit dem Legumin abscheiden, indem man die ursprüngliche Probe statt schwach, stark mit Essigsäure ansäuert, aufkocht und das Coagulum abfiltrirt.</td>
<td>Filtrat.
Dasselbe kann kleine Mengen von Glucin-, Bernstein- und Aepfelsäure enthalten, die nicht vollständig durch neutrales Bleiacetat gefällt sind, ausserdem Spuren von Asparagin- und Metapectinsäure, welche nach Ausfällung obiger Säuren mit Calciumnitrat und Alkohol nachgewiesen werden können. (Siehe nebenstehend.)</td>
<td>Krystalle.
Die ausgewaschenen Mucinsäurekrystalle werden mit Salpetersäure gekocht; die Mucinsäure verwandelt sich vollständig in Oxal- und Weinsäure, durch deren Nachweis das ursprüngliche Vorhandensein der Metapectinsäure constatirt ist.</td>
<td>Mutterlauge.
Enthält Asparagin- und Oxalsäure, herrührend von obiger Zersetzung.
Man leitet Stickstoffsesquioxyd (N^2O^3) ein; unter Stickstoffentwickelung bildet sich aus der Asparaginsäure Aepfelsäure, welche nach Tabelle I nachgewiesen wird.
Mit dem Nachweise der Aepfelsäure ist das Vorhandensein der Asparaginsäure in der ursprünglichen Flüssigkeit constatirt.</td>
</tr>
</table>

Tabelle III.

Flüchtige Säuren.

20 bis 100 g des zur Untersuchung stehenden Stoffes (concentrirte Fabrikationssäfte, Füllmassen etc. werden zu 50 Brix verdünnt) werden mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, sämmtliches Chlor der Metallchloride wird mit einer titrirten Silberlösung (Silbersulfat) genau ausgefällt und abgeschiedenes Silberchlorid abfiltrirt. Man destillirt die Flüssigkeit so lange sauerreagirende Dämpfe übergehen, sättigt das Destillat genau mit Barytwasser, entfernt das etwa überschüssig zugesetzte Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd, concentrirt die Flüssigkeit, filtrirt das Baryumcarbonat ab und trocknet das Filtrat bei 110° in einer Platinschale.

1. Rückstand vom Destillat.

Derselbe enthält beinahe sämmtliche Milchsäure, nur geringe Antheile befinden sich im Destillat. Man giebt 3 Vol. Alkohol hinzu und destillirt die alkoholische Flüssigkeit mit Kalkmilch. Man filtrirt heiss vom Calciumhydroxyd und Gyps ab, entfernt den Kalk im Filtrat mit Kohlendioxyd, dampft ein, trocknet, nimmt den Rückstand mit starkem Alkohol auf, filtrirt nochmals und überlässt die Flüssigkeit der Ruhe.

Beim Vorhandensein von Milchsäure setzen sich Krystalle von milchsaurem Calcium (Calciumlactat) in der bekannten charakteristischen Form ab.

2. Destillat.

Man erschöpft die aus dem Destillat dargestellten getrockneten Baryumsalze wiederholt mit kochendem Alkohol von 88 Proc. und filtrirt das Gelöste vom Ungelösten ab.

Ungelöst.

Baryumformiat und -nitrat. Spuren von Baryumacetat. Man löst in wenig Wasser und fällt das Baryum mit Natriumsulfat, filtrirt und versetzt einen Theil des Filtrats mit Silbernitrat. Gefälltes Silbercitrat wird beim Erhitzen vollständig zu metallischem Silber reducirt (Silberspiegel).

Quecksilberchlorid wird in einem anderen Theile der Flüssigkeit in Quecksilberchlorür verwandelt. Die Gegenwart der Ameisensäure ist durch diese Reactionen bewiesen.

In Lösung.

Essigsaures, propionsaures und buttersaures Baryum (Acetat, Propionat, Butyrat). Man verdampft bis zu einem kleinen Rest, nimmt mit etwas Wasser auf, fällt das Baryum durch Schwefelsäure, filtrirt vom Baryumsulfat ab und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile. Der eine Theil wird mit Natriumhydroxyd neutralisirt, der andere wieder zugegeben und das Ganze destillirt.

Destillat.

Buttersäure und Propionsäure.

Man erkennt dieselben an ihrem Geruch und den öligen Tropfen, welche sie bilden, wenn man ihre Salze durch Schwefelsäure zersetzt.

Rückstand.

Essigsäure.

Erkennbar am Geruch und am Auftreten des charakteristischen Essigäther-Aromas beim Erhitzen eines trocknen essigsauren Salzes mit Schwefelsäure und Alkohol.

B. Annähernde quantitative Gesammtbestimmung der organischen Säuren.

Nichtflüchtige Säuren			Flüchtige Säuren
a) Fällung durch neutrales Bleiacetat: Oxal-, Citronen-, Wein- und Aepfelsäure. Unvollständig: Pectin-, Parapectin-, Glucin-, Melassen-, Ulmin- und Bernsteinsäure. ——— 50 g Substanz werden in destillirtem Wasser aufgelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert; man kocht die Flüssigkeit zur Vertreibung von Kohlendioxyd, neutralisirt mit Natriumhydroxyd (kohlensäurefrei), setzt neutrales Bleiacetat in kleinem Ueberschuss hinzu und digerirt eine Stunde lang. Der Rückstand wird auf ein gewogenes, getrocknetes Filter gebracht und mit ausgekochtem destillirten Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Bleireaction mehr zeigt. (Behandlung des Filtrates siehe b.) Der Niederschlag repräsentirt die Bleisalze obiger Säuren und ausserdem, falls vorhanden, Sulfat und Phosphat des Bleies. Filter sammt Inhalt wird bei 110^0 getrocknet und gewogen. Man verbrennt darauf das Filter im gewogenen Platintiegel, fügt den Niederschlag hinzu und erhitzt zur dunklen Rothgluth. Um die Verbrennung der Kohle zu erleichtern, giebt man zu wiederholten Malen kleine Mengen von Ammonnitrat hinzu, arbeitet überhaupt recht vorsichtig und vermeidet selbstverständlich jedes Verspritzen. Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen: Gewicht des Inhalts von dem des bei 110^0 getrockneten Niederschlags abgezogen, ergiebt das Gewicht der organischen Säuren, da Bleisulfat und -phosphat durch das Glühen nicht verändert werden.	b) Fällung durch basisches Bleiacetat: Pectin-, Parapectin-, Glucin-, Melassen-, Ulmin- und Bernsteinsäure. Parapectin. Unvollständig: Asparagin-, Metapectinsäure und Pectin. ——— Das Filtrat von den durch neutrales Bleiacetat gefällten Bleisalzen wird mit basischem Bleiacetat in geringem Ueberschuss versetzt und filtrirt (Filtrat siehe c). Der Niederschlag wird auf ein gewogenes, getrocknetes Filter gebracht, ausgesüsst, bei 110^0 getrocknet und gewogen. Ein Theil wird verascht wie bei a) und wie dort wird das Gewicht der organischen Säuren aus der Differenz bestimmt.	c) Fällung durch ammoniakalisches Bleiacetat: Asparagin- und Metapectinsäure. ——— Das Filtrat von dem mit basischem Bleiacetat erhaltenen Niederschlag wird mit einigen Cubikcentimetern ammoniakalischer Bleiacetatlösung versetzt. Die Flüssigkeit muss 12 Stunden stehen; man filtrirt, lässt abtropfen und wäscht ein einziges Mal mit destillirtem Wasser nach, dem etwas ammoniakalisches Bleiacetat zugefügt ist. Der getrocknete gewogene Niederschlag wird, wie bei a) und b) beschrieben, behandelt. Anmerkung. Es ist die Vorsicht anzuwenden, das ammoniakalische Bleiacetat nur langsam und in geringer Menge zuzusetzen, da andernfalls aus den Lösungen Zucker mit ausfällt; in Folge dessen ist selbst eine annähernde Bestimmung der in Rede stehenden Säuren sehr schwierig.	d) Keine Fällung durch Bleiacetat: Ameisen-, Essig-, Milch-, Propion- und Buttersäure. 50 g des Untersuchungsobjectes (bei dünnen Säften mehr; starke werden verdünnt) werden mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Alles Chlor, dessen Menge durch vorhergegangene Untersuchung annähernd bestimmt ist, wird mittelst einer titrirten Lösung von Silbersulfat genau ausgefällt. Hierauf wird die von Silberchlorid befreite Flüssigkeit abdestillirt, so lange noch saure Dämpfe übergehen. Die Destillationsflüssigkeit wird mit Baryumhydroxydlösung versetzt, ein Ueberschuss des letzteren mit Kohlendioxyd ausgefällt und abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird in einer gewogenen Platinschale bei 110^0 getrocknet; der Rückstand repräsentirt das Gewicht der organischen Baryumsalze, welche man als Sulfate oder als Carbonate bestimmt. Sind in dem zu untersuchenden Stoffe auch Nitrate enthalten, so enthält der Rückstand auch Baryumnitrat; man muss dann eine Salpetersäurebestimmung vornehmen, aus deren Resultat das Gewicht des Salzes zu berechnen und in Abzug zu bringen ist.

C. *Genaue quantitative Gesammtbestimmung der organischen Säuren und Salze mit mineralischer Basis und organischen oder unorganischen Säuren nach E. Laugier*[1]). Die Bestimmung zerfällt in drei Theile: a) Ausziehung der organischen Säuren, b) Bestimmung des Gesammtgewichts, c) Bestimmung des Gewichts der Salze mit organischen und unorganischen Säuren.

a) Die Ausziehung der Säuren kann in jedem Auslaugeapparate vorgenommen werden. Laugier empfiehlt Schlösing's Tabakextractionsapparat; sehr zweckmässig würde sich Scheibler's Extractionsapparat dazu eignen (siehe S. 210 ff.). Die zu untersuchende Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure im kleinen Ueberschuss und mit Aether versetzt. Man lässt den Apparat 12 Stunden lang im Wasserbade stehen und setzt öfter neuen Aether hinzu. Ist die Auslaugung vollendet, so muss die Lösung mit Wasser wiederholt geschüttelt werden, die Säuren gehen dann in die wässerige Lösung, in der ätherischen bleiben die Fettstoffe.

Pectin und Parapectinsäure gehen nicht in den ursprünglichen ätherischen Auszug über, müssen deshalb, wenn sie in der Probe vorhanden sind, besonders bestimmt werden; schwer löslich sind Asparaginsäure, Ulmin- und Metapectinsäure; deshalb muss man längere Zeit und mit viel Aether auslaugen.

Die wässerige Lösung wird in zwei Theile getheilt; der eine dient zur Bestimmung des Gesammtgewichts der Säuren, der andere zur Wiedererzeugung der Salze der Probe und zur Bestimmung des Gewichts derselben.

b) Bestimmung des Gesammtgewichts der Säuren. In einer gewogenen Platinschale neutralisirt man die eine Hälfte genau mit einer Baryumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt, trocknet bei 90° im Luftbade, dann in einem unwirksamen Gasstrom bei 100° und endlich bei 200°; bei dieser Temperatur verlieren alle organischen Säuren ihr Verbindungswasser. Es ist erforderlich, so lange zu erhitzen, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist. Das erhaltene Gewicht repräsentirt die Baryumsalze der organischen Säuren; um das Gewicht der letzteren selbst zu erhalten, ist nöthig, das Gewicht des hinzugefügten Baryums abzuziehen. Man wird gutthun, einen Controlversuch in der Weise vorzunehmen, dass man das Baryum aus den Salzen als Sulfat abscheidet und wägt.

Etwa besonders bestimmte, flüchtige organische Säuren sind vom Gesammtgewichte der Säuren abzuziehen und besonders in Rechnung zu stellen.

c) Bestimmung des Gewichts der Salze. Man giesst die zweite Hälfte der wässerigen Säurelösung auf den durch Einäscherung einer

---

[1]) Commerson et Laugier, Guide pour l'analyse des matières sucrées. Paris 1859, p. 252.

genau entsprechend grossen Probe der untersuchten Substanz erhaltenen Rückstand (bestehend aus Carbonaten, deshalb „cendres carbonatées"), und hat so nach der Kohlensäureentwickelung die Salze in ihrem ursprünglichen Zustande wieder hergestellt. Man trocknet das Salzgemisch bei 110°, wodurch das Gesammtgewicht der Salze vermindert und die während des Verbrennens verschwundene Salpetersäure erhalten wird; die Salpetersäure muss direct bestimmt und in Rechnung gesetzt werden.

Die Bestimmung des Verbindungswassers findet durch Trocknung des Salzgemisches bei 200° statt.

D. *Quantitative Bestimmung der einzelnen flüchtigen organischen Säuren.* Man stellt die Aethyläther der aufgefundenen Säuren dar und unterwirft dieselben der fractionirten Destillation. Das Destillat, gewonnen nach Tabelle B. Spalte d), wird in überschüssiger Natriumcarbonatlösung aufgenommen und zur Trockne verdampft; zum Rückstande werden Alkohol und Schwefelsäure im Ueberschuss gesetzt. Die Aetherbildung soll in dieser Weise nach 12 Stunden beendet sein. Die Aether werden mit schwach alkalischem Calciumchlorid gereinigt und der fractionirten Destillation unterworfen; sie werden getrennt in eine Baryumhydroxydlösung aufgenommen, wodurch Zersetzung derselben eintritt und die Baryumsalze der ursprünglichen Säuren wieder entstehen. Das Verfahren nimmt Zeit und Sorgfalt in Anspruch, soll aber nach E. Laugier (l. c.) sehr gute Resultate geben.

Die Siedepunkte der in Betracht kommenden Aether der Säuren sind:

Ameisensäureäther	55°	bis	58° C.
Essigsäureäther	74°	„	77° „
Propionsäureäther	95°	„	98° „
Buttersäureäther	114°	„	119° „
Valeriansäureäther	133°	„	136° „
Capronsäureäther	162°	„	165° „

Wachtel bestimmte die flüchtigen Säuren der Melassen durch Destillation derselben auf dem Sandbade bei 130° nach dem Ansäuern mit 5 Proc. Schwefelsäure, neutralisirte das Destillat mit Calciumcarbonat, filtrirte und dampfte zur Trockne. Rückstand minus Calcium gleich Summe der organischen flüchtigen Säuren.

Quantitative Bestimmung der Essigsäure nach Schlösing. (Commerson et Laugier, p. 249.) Man verdrängt die Essigsäure durch Wasserdampf bei Gegenwart von Weinsäure, welche im Ueberschuss zugesetzt ist. Das Gemisch befindet sich zwischen zwei Asbestpfropfen in einem Glasrohr, welches in einer weiten Glasröhre steckt, durch die Wasserdampf eingeleitet wird. Die Röhre ist da, wo der Dampf eintritt, offen, an der anderen Seite mit einem kleinen Kühler verbunden, in welchem die destillirte Essigsäure verdichtet und einer titrirten Baryumhydroxydlösung zugeführt wird. Bei Gegenwart keiner

anderen flüchtigen Säure kann die Barytlösung einfach zurücktitrirt werden, sind aber andere flüchtige Säuren vorhanden, so muss man die Säureäther darstellen. Statt der Baryumhydroxydlösung ist die Vorlage dann mit einer Lösung von Natriumcarbonat zu beschicken.

E. *Quantitative Bestimmung der Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure.* Sind als nicht flüchtige organische Säuren nur Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure vorhanden, so können diese von den anderen Verbindungen quantitativ getrennt werden. Man bedient sich der schon oben erwähnten Aetherextractionsmethode (nach Schlösing). Der ätherische Auszug wird in Kalkmilch aufgenommen, um die Säuren in die betreffenden Kalksalze überzuführen; diese werden auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen; nur die Salze der Oxal-, Citronen-, Aepfel- und Phosphorsäure sowie etwas Aetzkalk bleiben zurück. Hierauf wird durch Waschen mit heissem Wasser citronen- und äpfelsaures Calcium, sowie etwas Calciumhydroxyd entfernt.

Oxalsäure. Der ungelöst bleibende Niederschlag wird auf dem Filter in Salzsäure gelöst; beim Neutralisiren mit Ammonhydroxyd fallen Calciumoxalat und -phosphat aus, von denen letzteres durch Ansäuren mit Essigsäure wieder gelöst wird. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht und als Calciumcarbonat gewogen. Nach Laugier wird dasselbe in das Sulfat verwandelt.

Citronensäure. Die oben erhaltene wässerige Lösung des citronen- und äpfelsauren Calciums wird mit Ammoncarbonat im Ueberschuss versetzt; man hat so die Ammoniaksalze dieser Säuren nach dem Abfiltriren des Calciumcarbonats in Lösung.

Die Trennung der Citronensäure von der Aepfelsäure geschieht durch Bleiacetat und beruht auf der Thatsache, dass Aepfelsäure bei Gegenwart von Citronensäure nicht gefällt wird. Man muss also vorsichtig die Citronensäure ausfällen und muss das Bleiacetat in kleinen Antheilen hinzugeben. Die Operation ist öfter zu wiederholen; die Niederschläge werden auf einem Filter gesammelt. Bei den letzten Operationen untersucht man den Niederschlag auf äpfelsaures Blei durch Hinzufügen von Essigsäure zu demselben, welche äpfelsaures Blei löst und citronensaures Blei ungelöst lässt. Löst sich alles, so ist Citronensäure nicht in Lösung: die Citronensäure-Fällung ist beendet; bleibt ein unlöslicher Rückstand, so wird die Probe neutralisirt, zur ursprünglichen Flüssigkeit gegeben und weiter filtrirt. Der Niederschlag des citronensauren Bleies wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und gewogen, durch Glühen verwandelt man das Bleisalz in Bleioxyd und berechnet aus der Gewichtsdifferenz die Menge der Citronensäure.

Aepfelsäure. Nachdem das citronensaure Blei abfiltrirt ist, wird das Filtrat mit Bleiacetat im Ueberschuss und mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt. Das äpfelsaure Blei wird vollständig gefällt. Nach einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 50 procentigem

Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet; man verascht und berechnet aus dem Gewicht des Bleioxydes das der Aepfelsäure.

Anmerkung. Nach Laugier (Guide pour l'analyse etc., p. 247) gelingt die vollständige Trennung der Citronen- und Aepfelsäure selten, da der Niederschlag des citronensauren Bleies kleine Antheile des äpfelsauren Bleies und umgekehrt zurückhält. Derselbe räth deshalb, die Fällung vorsichtig vorzunehmen und die Niederschläge gewissermaassen in drei Theile zu theilen; der erste Theil würde als reine Citronensäure, der zweite als Citronen- und Aepfelsäure (gleiche Theile) und der dritte Theil als reine Aepfelsäure aufzufassen sein. Theil I wird dadurch erhalten, dass man vor der vollständigen Ausfällung der Citronensäure mit dem Zusatze des Bleiacetats aufhört und filtrirt; Theil II wird erhalten dadurch, dass man im Filtrat die Bleifällung nur ein wenig überschreitet und den Niederschlag abfiltrirt; im Filtrat wird dann auf die eben beschriebene Weise Theil III erhalten. Die Resultate sollen genauer werden.

Dieses ursprünglich von Schlösing angegebene Verfahren kann dadurch vereinfacht werden, dass man nicht die Calciumsalze der betreffenden Säuren darstellt, sondern dass man letztere dem ätherischen Auszug mit verdünntem Ammonhydroxyd entzieht. Aus der so gewonnenen, alkalischen Lösung der Ammonsalze der Oxal-, Citronen- und Aepfelsäure wird erstere durch Zusatz von Calciumchlorid in Form von Calciumoxalat gefällt, während man im Filtrat die beiden übrigen Säuren nach Entfernung des Calciumchloridüberschusses durch Ammoncarbonat in oben beschriebener Weise bestimmt. (Laugier, Guide pour l'analyse etc., p. 244.)

II. Stickstoffhaltige organische Substanzen nebst Salpetersäure und Ammoniak. Der Gesammtstickstoff umfasst den Stickstoff der Salpetersäure, des Ammoniaks und die Menge des in organischen Verbindungen vorhandenen; man wird also den organischen Stickstoff nur dann erhalten, wenn man vom Gesammtstickstoff das Gewicht des in Form von Salpetersäure und Ammoniak enthaltenen abzieht. Die Bestimmung selbst wird deshalb in drei Theile zerfallen: a) Bestimmung des Gesammtstickstoffs, b) Bestimmung des in Form von Salpetersäure, c) Bestimmung des in Form von Ammoniak vorhandenen Stickstoffs.

a) Bestimmung des Gesammtstickstoffs. Dieselbe erfolgt nach der bekannten Methode von Will und Varrentrapp (Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., §. 184) durch Glühen der zu untersuchenden Masse mit Natronkalk. Der Stickstoff wird in Form von Ammoniak aus den organischen Verbindungen und den salpetersauren Salzen ausgetrieben. In einer bestimmten Menge vorgelegter Normalsäure fängt man das Ammoniak auf und bestimmt durch Zurücktitriren mit Normalalkali seine Menge (auch kann man, falls man Salzsäure vorgelegt hat, den gebildeten Salmiak mit Platinchlorid fällen und den Niederschlag als Ammoniumplatinchlorid wägen).

b) Bestimmung der Salpetersäure. Man bedient sich der von F. Schulze modificirten Schlösing'schen Methode (Wulfert: Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 400).

Man misst das durch Einwirkung von Eisenchlorür auf den salpetersäurehaltigen Stoff gebildete Stickoxyd und vergleicht das Resultat mit dem Volumen, welches aus einem bekannten Gewicht von reinem Kaliumnitrat unter gleichen Verhältnissen gewonnen ist.

Rathsam ist es, die Methode so auszuführen, wie diese jetzt in den meisten deutschen Laboratorien der landwirthschaftlichen Versuchsstationen ausgeübt wird, nämlich das gebildete Stickoxyd durch Eisenchlorürlösung wieder absorbiren zu lassen und eine etwa zurückbleibende kleine Menge Gas von dem abgelesenen Volumen in Abzug zu bringen.

Beispiel: Eine Lösung von 0,3 g Kaliumnitrat (= 0,1602 g NO_5, alte Formel und Aeq.-Zahlen) habe 15,4, und unter gleichem Druck und gleicher Temperatur haben 10 g der zu untersuchenden Substanz 12,3 Raumtheile Gas entwickelt. Seien nach der Wiederabsorbirung durch Eisenchlorür 0,5 Raumtheile zurückgeblieben, so dürfen nur 11,8 Raumtheile als Stickoxyd in Rechnung gebracht werden. Nach der Proportion $15,4 : 11,8 = 0,1602 : x$ und der Gleichung $x = \frac{0,1602 . 11,8}{15,4}$ ergiebt sich, dass in 10 g Substanz 0,1227 g Salpetersäure, entsprechend 1,227 Proc. Salpetersäure, enthalten gewesen sind. Hieraus folgt die Menge des in Form von Salpetersäure gefundenen Stickstoffs zu 0,318 Proc. ($54 : 14 = 1,227 : x$).

c) Bestimmung des Ammoniaks. Man kann zur Austreibung des Ammoniaks aus der Substanz die Methode nach Boussingault — Destillation mit gebrannter Magnesia — oder die von Schlösing — Anwendung von Kalkmilch in der Kälte — benutzen. Nach Boussingault (Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 224) bringt man die Probe in eine Retorte, in welcher sich aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd befindet, welches in der Wärme das Ammoniak austreibt, ohne die stickstoffhaltigen organischen Stoffe anzugreifen. Die Retorte wird mit einem Liebig'schen Kühler, dieser mit Vorlage und einem U-Rohr verbunden; die beiden letzteren enthalten in mehr als hinreichender Menge die mit Lackmus geröthete Normalsäure. Man muss so lange erhitzen, bis das Destillat aufhört, die Flüssigkeit an der Berührungsstelle zu bläuen. Der Inhalt der Vorlage und des U-Rohrs wird sorgfältig in ein Becherglas gespült und der Rest der ungebundenen Säure mit Normalkalilauge zurücktitrirt. Aus den gefundenen Daten lässt sich der Gehalt an Ammoniak leicht berechnen.

Statt durch Titration kann das Ammoniak auch gewichtsanalytisch als Ammoniumplatinchlorid bestimmt werden, nur hat man in diesem Falle eine hinreichende Menge gewöhnlicher Salzsäure in die Vorlage zu bringen. (100 Thle. Ammoniumplatinchlorid entsprechen 7,64 Thln. Ammoniak oder 6,295 N.)

Die Methode Schlösing's ist, obwohl einfacher, langwieriger als die eben erwähnte, weshalb wir auf Beschreibung derselben in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., §. 225 verweisen.

Was die Bestimmung des in Form von Ammonverbindungen in der Probe enthaltenen Stickstoffs durch Einwirkung von Natriumsubbromitsunglö mit Hülfe des sogenannten Azotometers anlangt, so muss in Betreff der Ausführung dieser Methode auf Cap. Handelsdünger verwiesen werden.

Einzelbestimmung von einigen stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Albumin. Man erhitzt die Flüssigkeit (Rübensaft etc.) zum Kochen, filtrirt, wäscht aus, trocknet bei 110° und wägt; Aschengehalt des Coagulums ist besonders zu ermitteln und in Abzug zu bringen.

Legumin. Da dasselbe in der Siedehitze nicht coagulirt, so ist es mit Essigsäure zu fällen. Der auf ein Filter gebrachte Niederschlag ist mit essigsäurehaltigem Wasser auszuwaschen, bei 110° zu trocknen, zu wägen und nach Abzug von Asche in Rechnung zu stellen.

Albumin und Legumin neben einander. Eine Trennung und Einzelbestimmung dieser beiden Körper giebt keine genauen Resultate. Sie werden durch Kochen unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zusammengefällt; der Niederschlag wird wie oben behandelt.

Der Albuminniederschlag enthält meistens Pectinkörper eingeschlossen; es ist deshalb nöthig, bei genauen Bestimmungen eine Stickstoffbestimmung auszuführen, deren Resultat durch Multiplication mit dem Factor 6,25 auf Albumin (und Legumin) umzurechnen ist.

Schulze, Ulrich und Barbieri bezeichnen die stickstoffhaltigen Stoffe, welche sich im Marke finden, mit „unlösliche Eiweissstoffe“ und berechnen die Menge aus dem Stickstoffgehalte des Markes durch Multiplication mit 6,25.

Die löslichen Eiweissstoffe scheiden dieselben durch Coagulation unter Zusatz von Essigsäure ab, berechnen den Eiweissgehalt aber aus der Stickstoffabnahme des Saftes nach der Abscheidung des Coagulums.

Leucin und Tyrosin. Das Leucin ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, fällbar durch basisches Bleiacetat, nicht fällbar durch Tannin. Von den Eiweisskörpern kann es durch heissen Alkohol, aus welchem es beim Erkalten krystallisirt, getrennt werden. Tyrosin ist unlöslich in Alkohol und Aether, fällbar weder durch basisches noch durch neutrales Bleiacetat; nachweisbar durch das Millon'sche Reagens (Quecksilbernitrat), welches mit Tyrosin einen rothen, flockigen Niederschlag erzeugt.

Asparagin. Qualitative Ermittelung siehe oben (Seite 306). Eine genaue Methode zur quantitativen Ermittelung hat Sachsse angegeben. (Journal f. prakt. Chemie N. F., 6., 118.) Nach ihm wird das Asparagin durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure und Ammonchlorid zerlegt. Der als Salmiak ausgetretene Stickstoff wird im

Knop'schen Azotometer (siehe oben) bestimmt. 14 Thle. dieses Stickstoffs entsprechen 132 Thln. Asparagin.

Eine andere umständliche, von Sachsse beschriebene Methode, um alle amidartigen Körper aus dem Stickstoffgehalt zu bestimmen, beruht auf Zersetzung derselben mit salpetriger Säure. („Landwirthschaftliche Versuchsstation" Bd. 17, S. 321.)

Champion und Pellet haben eine Methode zur annähernden Bestimmung des Asparagins angegeben, welche auf dem wechselnden Drehungsvermögen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln beruht. Der Saft wird zweimal, einmal wie gewöhnlich, das andere Mal nach Zusatz eines bekannten Gewichts von reinem Asparagin polarisirt. Aus den Polarisationsdifferenzen des mit Bleiacetat geklärten Saftes vor und nach dem Zusatz von 10 Proc. Essigsäure ist der annähernde Gehalt zu berechnen.

Betaïn. Der qualitative Nachweis geschieht nach Scheibler, welcher diese Verbindung zuerst in der Rübe auffand, dadurch, dass der Saft mit Salzsäure stark angesäuert und mit einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium in geringer Menge versetzt wird. Die Flüssigkeit wird vom entstehenden Niederschlag getrennt, und mit einer neuen Menge des Fällungsmittels versetzt. Nach 8 bis 14 Tagen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch Abpressen von der Flüssigkeit befreit und dann mit Kalkmilch behandelt wird. Es bildet sich unlösliches phosphorwolframsaures Calcium, während das Betaïn in Lösung geht. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, im Filtrat wird das gelöste Calciumhydroxyd mit Kohlendioxyd entfernt. Das eingeengte Filtrat lässt dann das unreine Betaïn auskrystallisiren, welches man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und durch Kochen mit Thierkohle reinigt. — Das Betaïn ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigt keinen Einfluss auf die Polarisationsebene (Unterscheidung von Asparagin); es krystallisirt in grossen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, und ist durch basisches Bleiacetat nicht fällbar. Beim Erhitzen ist der Geruch nach Trimethylamin bemerkbar.

Zur quantitativen Bestimmung des Betaïns ist das wie oben dargestellte unreine Betaïn auf einem Filter zu sammeln, mit verdünnter Schwefelsäure auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf bestimmt man durch Glühen des Rückstandes mit Natronkalk den Ammoniak- resp. Stickstoffgehalt. 1 Thl. Ammoniak entspricht 0,82 Thln. Stickstoff, oder 8,36 Thln. wasserfreien Betaïns. (Die Resultate sind etwas zu niedrig wegen der nicht vollständigen Unlöslichkeit des phosphorwolframsauren Betaïns, aber dennoch relativ vergleichbar.)

Trimethylamin, [$N(CH_3)_3$], ist nachweisbar durch den eigenthümlichen, unverkennbaren Geruch nach Häringslake, welcher bei Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Alkalien auftritt. Aus seinen Salzen ist das Trimethylamin durch Alkalien (Kalium- beziehungsweise Natriumhydroxyd) in Freiheit zu setzen und durch Schütteln mit Aether (im

Extractionsapparat) zu isoliren. Die ätherische Lösung muss man mit Wasser aufnehmen und die wässerige Lösung direct titriren, falls kein Ammoniak vorhanden ist. Bei Gegenwart von Ammoniak wird man mit Salzsäure den ätherischen Auszug verdampfen, den Rückstand mit Alkohol aufnehmen, das salzsaure Trimethylamin mit Kaliumhydroxyd destilliren und das Destillat mit Normalsäure titriren.

III. Stickstofffreie organische Substanzen. Cellulose. Es ist eine successive Erschöpfung der zu untersuchenden Probe mit Wasser, Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether vorzunehmen. Der unlösliche Rückstand, fast reine Cellulose, wird bei 100° getrocknet und gewogen. Anzurathen ist, den Rückstand in alkalischer Kupferlösung aufzunehmen und aus dieser Lösung durch Essigsäure auszufällen. Der ausgewaschene Niederschlag, aus reiner Cellulose bestehend, ist zu trocknen und zu wägen.

Pectin und Parapectin. Beide Körper haben gleiche Zusammensetzung und zeigen in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit. Hauptunterscheidungsmerkmal ist die Fällbarkeit des Pectins nur durch basisches, des Parapectins durch basisches und durch neutrales Bleiacetat. Zur qualitativen Nachweisung in Rübensäften werden Albumin und Legumin durch Coagulation entfernt, das Filtrat wird mit Alkohol versetzt; der entstehende Niederschlag ist durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol zu reinigen. Bei der quantitativen Analyse ist Pectinsäure, welche in Alkohol ebenfalls unlöslich ist, vorher durch Calciumchlorid, wodurch pectinsaures Calcium gefällt wird, zu entfernen. Im Filtrat wird ein Calciumchloridüberschuss mit Natriumoxalat gefällt, der nochmals filtrirten Flüssigkeit wird Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit etwa 40 Proc. enthält. Hierauf erhitzt man auf 70° C. Pectin, Parapectin werden vollständig neben den Eiweisskörpern gefällt. Der Niederschlag wird decantirt, auf ein glattes gewogenes Filter gebracht, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Man hat in ihm den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen. Die Stickstoffmenge wird mit 6,25 multiplicirt, um auf Eiweissgehalt umgerechnet zu werden. Aus der Differenz ist dann das Gewicht des Pectins und Parapectins zu berechnen.

Pectose. Dieselbe wird nach Schlösing's Methode in der Weise bestimmt (Laugier, Guide pour l'analyse etc., p. 295), dass man sie durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Pectinsäure umwandelt. Die ursprünglich vorhandene Pectinsäure ist vorher auszufällen und zu bestimmen. Die bei niederer Temperatur getrocknete Substanz wird mit alkoholischer Salzsäure (1 H Cl + 4 Alkohol) extrahirt, wodurch Pectinsäure frei wird. Man entfernt die Salzsäure durch Auswaschen mit 36 procentigem Alkohol und setzt ein bekanntes Gewicht Ammonoxalat zu (auf 1 Thl. Pectinsäure 2 Thle. Oxalat), in Folge dessen die Pectinsäure in Wasser löslich wird. Man filtrirt vom unlöslichen Rückstand ab und fällt im Filtrat Oxal- und Pectinsäure durch Calciumacetat, filtrirt, wäscht

aus, trocknet bei 100° und wägt. Vom Gewicht des Niederschlags ist das des in ihm enthaltenen Calciumoxalats abzuziehen. Die Differenz ist das Gewicht des Calciumpectats.

Der im Ammonoxalat unlösliche Rückstand von Pectose wird eine halbe Stunde mit alkoholischer (36 proc.) Kaliumcarbonatlösung auf 80° C. erwärmt; die sich bildende Pectinsäure wird wie oben bestimmt.

Gummiartige Stoffe. *Dextran.* Dasselbe wurde von Scheibler [1]) im Plasma unreifer Rüben entdeckt und ist identisch mit dem bei der Gährung des Rübensaftes entstehenden sogenannten Rübengummi. Auch bei der sogenannten schleimigen Gährung entsteht aus Traubenzucker neben Mannit (siehe denselben) und Kohlendioxyd eine Gummiart [Kirchner [2]), Brüning [3])], welche mit dem Dextran ebenfalls identisch ist [4]). Nach van Tieghem [5]) ist auch der Pilz Leuconostoc mesenterroïdes ebenso wie bei der Dextrangährung der Saccharose im Stande, Traubenzucker in Dextran umzuwandeln; die Saccharose zerfällt hierbei glatt in Dextran und Lävulose (Durin, Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 26, 752). Die Dextrangährung findet ausschliesslich in neutraler Lösung statt [6]).

Das Dextran bildet nach der Fällung durch absoluten Alkohol und nach dem Trocknen eine weisse, amorphe, völlig neutrale Masse von der Formel $C_6H_{10}O_5$; es ist unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak, löst sich in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit und wird durch Alkohol als elastische, fadenziehende Masse gefällt. Im Rübenplasma kommt das Dextran als unlösliche Modification vor, wird aber durch Erwärmen mit Alkalien in eine lösliche übergeführt. Es besitzt nach Scheibler ein Drehungsvermögen $\alpha j = + 223$. Beim Oxydiren giebt das Dextran ausschliesslich Oxalsäure, mit Salpetersäure Nitroproducte; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in mehrere nicht gährungsfähige Dextrine und dann quantitativ in Glykose über. Aus mässig concentrirter Dextranlösung fällt Bleiessig einen weissen, voluminösen Nieder-

---

1) Scheibler, Zeitschrift d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches **24**, 309.

2) Annalen der Chemie und Pharm. (Liebig) **31**, 337.

3) Ibid. **104**, 197.

4) Journal des Fabricants de sucre **20**, 30, 32.

5) Nach Béchamp soll nur der Rohrzucker der wahren schleimigen Gährung unterliegen und Dextran liefern, während der Traubenzucker und Invertzucker nur Mannit geben sollen. 100 Thle. Zucker geben bei der schleimigen Gährung nach Béchamp: 42 ccm absoluten Alkohol, 0,96 g Essigsäure, 40 g Dextran, 5 g Mannit, 7 g milchsaures Calcium, wechselnde Mengen von Kohlendioxyd, Glykosen von $C_6H_{12}C_6$ und anderen nicht näher zu bestimmenden Stoffen (Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches **31**, 852).

6) Bauer, Organ des Centralvereins für Rübenzuckerfabrikation in der österreichisch-ungarischen Monarchie **11**, 360.

schlag, alkalische Kupferlösung hellblaue, schleimige Flocken und Barytwasser setzt eine ölige Schicht ab.

Arabin, Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Arabinsäure ist der Hauptbestandtheil des sogenannten arabischen Gummis, sowie des Gummis der Kirsch- und Pflaumenbäume. Scheibler[1]) entdeckte sie als Bestandtheil der Intercellularsubstanz der Zuckerrübe und zwar als unlösliche Modification (Metaarabin). Die Reindarstellung der Arabinsäure aus Rübenbrei beschreibt Scheibler ausführlich in seiner oben citirten Abhandlung, auf welche wir verweisen.

Die Arabinsäure bildet eine weisse, amorphe, in Wasser lösliche Masse; aus der reinen wässerigen Lösung wird sie durch Alkohol nicht gefällt, wohl aber, wenn einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure hinzugesetzt werden. Die wässerige Lösung reagirt sauer und treibt aus Carbonaten Kohlendioxyd aus; sie zeigt eine Rotation $\alpha j = -98{,}5^0$, doch kommt nach Scheibler auch rechtsdrehende Arabinsäure vor. Wird Arabin auf 100° erwärmt, so geht es in die isomere, Metaarabin genannte Modification über, welche in Wasser nicht löslich ist, sondern darin nur froschlaichartig aufquillt. (In der Praxis bezeichnet man deshalb das Metaarabin mit dem wenig schönen Namen Froschlaich.) Das Metaarabin giebt nach dem Erwärmen mit Kalilauge und nach dem Neutralisiren der Lösung beim Fällen mit Alkohol wieder Arabinsäure. Heisse verdünnte Salpetersäure verwandelt das Arabin in Schleimsäure, Zuckersäure, Oxalsäure, Traubensäure und Weinsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Arabinsäure nach Scheibler neben einer durch Bleiessig fällbaren organischen Säure, deren Baryumsalz in Alkohol unlöslich ist, und einer syrupösen gährungsfähigen Zuckerart als Hauptproduct Arabinose, $C_6H_{12}O_6$. (Die Arabinose bildet glänzende, sehr süsse Krystalle vom Schmelzpunkt 160°, reducirt Fehling'sche Lösung, ist nicht gährungsfähig, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure.) Die Arabinsäure ist in verdünnter wässeriger Lösung der Milchsäuregährung fähig (Berthelot)[2]) und liefert neben wenig Alkohol fast nur Milchsäure; durch Bacillus amylobacter wird sie in Buttersäuregährung versetzt (van Tighem)[3]).

Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$. Dasselbe wurde von Reichardt[4]) im Zellgewebe der Zuckerrübe entdeckt. Zur Darstellung desselben wird abgepresster Rübenbrei mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, mit einprocentiger Salzsäure behandelt, die saure Lösung wird mit Alkohol gefällt.

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 23, 288.

[2]) Annales de chimie et de physique 50, 365.

[3]) Bericht der Deutschen chemischen Gesellschaft 12, 2087.

[4]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 25, 803.

Das Pararabin ist ein weisses Pulver, welches in Wasser gallertartig aufquillt, sich in verdünnten Mineralsäuren löst und aus der Lösung durch Alkohol und Alkalien gefällt wird. Es besitzt keine sauren Eigenschaften und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker.

Mit Baryt und Blei liefert es Verbindungen von der Zusammensetzung: $(C_{12}H_{20}BaO_{11})_2 + 3\,H_2O$ und $C_{24}H_{42}PbO_{11}$; bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Bei längerer Einwirkung der Alkalien oder beim Kochen mit denselben löst sich das Pararabin langsam auf und geht vollständig in Arabinsäure über.

Mannit. Derselbe findet sich nur in Zuckerlösungen, welche die sogenannte schleimige Gährung durchgemacht haben. Scheibler isolirt denselben dadurch, dass er in Säften den Zucker durch Hefe vollständig zersetzt und die vergohrene Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist dann mit siedendem Alkohol aufzunehmen, welcher den Mannit löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiren lässt. Der Mannit ist fast optisch unwirksam, löst sich in Schwefelsäure ohne Schwärzung — Unterschied von Rohrzucker — und bräunt eine concentrirte Natriumhydroxydlösung nicht — Unterschied von Invertzucker.

Invertzucker. Der Invertzucker kommt in Säften von unreifen und beschädigten Rüben vor; bei nicht sorgfältiger Arbeit findet er sich auch in den Fabriksäften.

Ob die in den Rüben vorkommende, die Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart wirklich Invertzucker, ist eine noch nicht feststehende Thatsache; ebenso unentschieden ist es, ob im Rübensafte neben Invertzucker noch Dextrose oder Lävulose allein oder je eine der genannten Zuckerarten gesondert vorkommt. Man bezeichnet deshalb bis jetzt jede im Safte vorkommende, die Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart als Invertzucker, weil es an exacten Trennungsmethoden derselben zur Zeit noch fehlt.

Was den qualitativen Nachweis des Invertzuckers anlangt, so gilt hierüber das im Abschnitt „Traubenzucker“ Gesagte, da er ebenfalls nur durch seine Reductionsfähigkeit gewissen Metalloxyden gegenüber nachzuweisen ist. Die quantitative Bestimmung bietet mannigfaltige Schwierigkeiten. Ist nur Invertzucker, keine Saccharose vorhanden, so gilt das bei der Inversionsmethode (Seite 200) Mitgetheilte. Ist neben Invertzucker Saccharose vorhanden — Rübensäfte, Fabrikationssäfte —, so giebt es zur Zeit keine genauere Methode als die Herzfeld'sche, da die sämmtlichen auf der Reduction der Metalloxyde beruhenden Methoden dadurch beeinflusst werden, dass die Saccharose neben Invertzucker in alkalischer Lösung ebenfalls reducirende, und zwar je nach dem Mengenverhältniss beider Zuckerarten verschieden reducirende Eigenschaften besitzt.

Die Herzfeld'sche Methode ist ausführlich unter „Erzeugniss" beschrieben, weshalb wir auf das dort Gesagte verweisen.

Auf Invertzucker zu prüfende Rübensäfte sind mit Bleiessig zu klären, um anderweitig vorhandene reducirende Substanzen zu entfernen; der Bleiüberschuss ist durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat zu fällen und abzufiltriren. Im Filtrat wird der Invertzucker nach Herzfeld gewichtsanalytisch gefällt.

Raffinose. Dieselbe ist eine dem Rohrzucker sehr ähnliche aber stärker drehende Substanz und wurde im Jahre 1876 von Loiseau[1]) aus Raffineriemelasse abgeschieden. Scheibler[2]) gab später eine Methode, den Körper aus den Restmelassen der Strontianfabriken darzustellen. Tollens und Rischbiet[3]) isolirten die Raffinose sowohl aus Melasse wie aus Zuckerproducten, welche aus Strontianfabriken stammten und welche in der bekannten Nadelform auskrystallisirt waren, und Lippmann[4]) wies die Raffinose direct im Rübensafte nach, gewann sie nach der Scheibler'schen Methode in krystallinischer Form und erbrachte so den Beweis, dass die Raffinose kein während der Fabrikation entstandenes Zersetzungsproduct irgend einer Glykose ist. Rischbiet und Tollens[5]) erklären die Raffinose für identisch mit dem von Ritthausen[6]) und fast gleichzeitig von Böhm[7]) (Gossypose) aus Baumwollensamenmehl dargestellten Zucker. Tollens[8]) erklärte auch die Raffinose identisch mit der Berthelot'schen Eukalyptus-Melitose[9]); eine Identität mit dem Zucker aus Baumwollensamenmehl und der Melitose hatte auch schon Ritthausen[10]) ausgesprochen.

Man stellt die Raffinose nach der Scheibler'schen Methode aus Melasse oder Zuckerproducten dar; dieselbe fällt zwar genau wie Saccharose beim Kochen von Melasse mit viel Strontiumhydroxyd aus, setzt man jedoch weniger Strontian hinzu und arbeitet in der Kälte, so scheidet sich nur der Rohrzucker als Monostrontiumsaccharat aus, während die Raffinose in der Mutterlauge bleibt und durch Krystallisation gewonnen wird.

Die Raffinose besitzt im krystallwasserhaltenden Zustande dieselbe Zusammensetzung wie ein wasserhaltiger Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$,

---

1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches **35**, 852, 1108; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 732.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885, Nr. 8, S. 301.

3) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, 211.

4) Deutsche Zuckerindustrie 1885, 16, 45; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 3087.

5) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, 211.

6) Journal für praktische Chemie (2) 29, 351.

7) Ibid. (2) 30, 37.

8) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, 233.

9) Annales Chim. Phys. (3) 46, 66 (1856).

10) Siehe Note 6.

oder wie Traubenzuckerhydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ (Scheibler, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$)[1]. Das Drehungsvermögen der Raffinose ist 1,59 mal (Tollens 1,57 bis 1,58) so stark wie dasjenige des Rohrzuckers ($\alpha D = 105,7$). Die Raffinose krystallisirt aus wässerigen sowie aus alkoholischen Lösungen beim Verdunsten in Nädelchen, beim Abkühlen und Stehen verdünnter Lösungen sehr langsam in schönen durchsichtigen Spiessen und Nadeln, denen undurchsichtige weissliche Nädelchen beigemengt sind.

Von grossem Interesse ist der Einfluss einer Beimengung von Raffinose zu krystallisirenden Rohrzuckersyrup. Nicht gemischte Rohrzuckerlösung und solche mit 1 Proc. Raffinoselösung liefert die bekannten compacten Krystalle; eine Beimischung von 3 Proc. Raffinoselösung lieferte schon in die Länge gezogene Krystalle; 7 Proc. Beimischung lieferte Nadeln, welche bei 9 Proc. und $11^1/_2$ Proc. Raffinoselösung immer feiner und spitzer wurden, es schieden sich auch weniger und langsamer die Krystalle ab. Der mit 25 Proc. Raffinoselösung gemengte Syrup scheidet erst nach langer Zeit einen Schlamm von fast mikroskopischen Nädelchen und wenig grosse feine Nadeln ab. (Rischbiet und Tollens.) Hieraus ergiebt sich, dass die Raffinose die Ursache der Abscheidung spitzer Zuckerkrystalle ist und dass sie die Krystallisation in beträchtlichem Maasse hindert und ein störender Körper, ein sogenannter „Melassebildner“ ist.

Die Raffinose ist in absolutem Alkohol kaum, in verdünntem Alkohol, besonders in der Wärme, mehr löslich, in kaltem Wasser langsam, in heissem schnell und in unbegrenzter Menge. Nach Lippmann ist die Raffinose jedoch in saccharosehaltigem Alkohol löslich, eine Erscheinung, welche für die Alkoholmethoden bezüglich der Bestimmung des Zuckers in den Rübensäften von Wichtigkeit ist.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert Raffinose Schleimsäure, mit Schwefelsäure wird die Raffinose invertirt, ihre Drehung bleibt aber stets stark rechts. Man muss aber zwei Stadien dieser Inversion unterscheiden, beim gelinden Erwärmen mit schwacher Säure geht die Drehung um die Hälfte hinunter, ohne weiter zu sinken; mit etwas stärkerer Säure längere Zeit erhitzt, sinkt die Drehung auf $^1/_5$ der ursprünglichen Zahl. Die Inversionsproducte sind wahrscheinlich keine Dextrose, sondern Lävulose und ein Syrup, welcher mit Natriumamalgam Dulcit (?) ergab, ob Eukalyn aus der Melitose erhalten wird, ist noch ungewiss. Bei längerem Kochen mit Schwefelsäure entstehen Lävulinsäure und Ameisensäure.

Bei der Behandlung mit Hefe vergährt die Raffinose vollständig, auch die Melitose vergährt nach Tollens vollständig, in Folge dessen ist das Eukalyn Berthelot's, welches bei Behandlung der Melitose und mit Hefe zurückbleiben soll, als nicht gährungsfähige Glukose zu streichen.

---

[1]) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie XV, 32. Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 35, 840.

Tollens konnte Eukalyn aus Melitose nicht darstellen, weshalb Berthelot's Analyse wahrscheinlich ein Gemenge von syrup- oder gummiartigen Zwischenproducten zwischen Melitose und den daraus entstehenden Zuckerarten oder auch ein Gemenge von Glykosen, welches der Gährung aus irgend einem Grunde entgangen ist, darstellt. Eine Methode, die Raffinose in Melassen quantitativ mit Hülfe der Clerget'schen Formel zu bestimmen, haben Pellet und Biart angegeben (Bull. assoc. chim. 1885, **11**). Wir verweisen auf die Angaben der Verfasser, welche übrigens als genügend feststehend noch nicht zu betrachten sind.

Auch Creydt[1]) versuchte die Raffinose in Gemengen mit Saccharose dadurch zu bestimmen, dass er einerseits die Polarisation direct, andererseits nach dem Invertiren auf die beim Rohrzucker beschriebene Weise ausführte; die bei der Raffinose ursprüngliche Rechtsdrehung von 100^0 vermindert sich um 49,3^0. Eine andere Methode Creydt's beruht auf der Bestimmung der Schleimsäuremenge, welche die fraglichen Producte mit Salpetersäure liefern und welche um so grösser ist, je mehr Raffinose vorhanden ist. Scheibler's[2]) Arbeiten über die Bestimmung der Raffinose im Rübenzucker beruhen auf der Löslichkeit der Raffinose in Methylalkohol, sind noch nicht vollständig abgeschlossen, versprechen aber eine für die Praxis befriedigende Methode zu liefern.

Saccharin, $C_6H_{10}O_5$. Dasselbe hat erhöhtes Interesse hervorgerufen, seitdem es Lippmann[3]) gelungen ist, dasselbe, wenn auch in geringer Menge, in den durch das Osmoseverfahren aus Melasse gewonnenen Zuckern nachzuweisen; dasselbe kommt wahrscheinlich auch in den mit Kalk dargestellten Saccharaten der Elutionsfabriken und nach dem Ausscheidungsverfahren arbeitenden Fabriken, sowie auch in anderen Producten der Zuckerfabrikation vor.

Das Saccharin wurde von Péligot[4]) zuerst erhalten durch Behandlung von Dextrose mit Kalkhydrat und von Scheibler[5]) ausführlich untersucht.

Zur Darstellung grösserer Mengen Saccharin löst man nach Scheibler 1 kg Dextrose oder Lävulose in 7 bis 8 Liter Wasser und trägt unter fortwährendem Kochen so viel frisches, noch heisses Kalkhydrat ein, dass die Lösung nach 3 bis 4 Stunden noch alkalisch ist. Nach dem Erkalten lässt man absitzen, zieht die Lösung ab, fällt den überschüssigen freien Kalk mit Kohlendioxyd, hierauf den gebundenen genau mit der nöthigen Menge Oxalsäure und dampft ein. Bei Anwendung von Lävulose tritt die Krystallisation schon in 24 Stunden, bei Dextrose oft erst nach mehreren Wochen ein.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. R. **37**, 163.
[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **17**, 2?3.
[3]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1826.
[4]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. D. **30**, 50 u. 809.
[5]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 2212.

Cuisinier[1]) erhielt das Saccharin beim Kochen von Galaktose mit Kalkmilch neben anderen Producten; es wird auch wohl aus manchen im Rübensafte wahrscheinlich vorkommenden Polyglykosen bei anhaltendem Kochen mit Kalkmilch zu gewinnen sein und so mit den Fabrikationsproducten zur Auskrystallisation gelangen.

Das Saccharin bildet glasglänzende, stark doppeltbrechende, durchsichtige Prismen des rhombischen Systems, schmilzt bei 160° und besitzt eine specifische Rotation von + 93,8; nach Cuisinier steigert concentrirte Essigsäure die Drehung αD + 106,3°. Das Saccharin löst sich bei 15° in 8 Theilen Wasser, die Lösung ist nicht süss, nicht gährungsfähig und reducirt Fehling'sche Lösung auch bei langem Kochen nicht. Das Saccharin besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$ und ist das Anhydrid der Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$, welche beim Versuche, sie aus den Salzen darzustellen, in Wasser und Saccharin zerfällt; saccharinsaures Baryum und Calcium bilden gummiartige Massen, saccharinsaures Kalium und Ammonium sind krystallinisch. Die saccharinsauren Salze drehen links, für das Kalksalz ist αD — 5,7°, für das Natronsalz — 17,2°.

Bei Oxydation mit Salpetersäure giebt Saccharin Oxalsäure, Kaliumpermanganat oxydirt es vollständig zu Wasser, Kohlendioxyd und Essigsäure, mit Silberoxyd wird es in Ameisen-, Essig- und Glykolsäure umgewandelt. Die Reduction des Saccharins durch Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt ein bei 203° siedendes neutrales Oel, welches die Formel $C_6H_{10}O_2$ hat und von Scheibler Saccharon genannt worden ist.

Fahlberg's Saccharin. Nicht zu verwechseln mit dem eben beschriebenen Körper ist die von Fahlberg und J. Remsen entdeckte Anhydro-Orthosulfamin-Benzoësäure oder „Benzoësäuresulfinid", wie es kurz genannt wird. Wegen seines intensiv süssen Geschmacks hat Fahlberg dem Körper ebenfalls den Namen „Saccharin" beigelegt. Dieses Fahlberg'sche Saccharin wird jetzt fabrikmässig dargestellt und mit Traubenzucker, Syrupen (oder auch Rohzucker) gemengt in den Handel gebracht, um als Surrogat für den Rohzucker zu dienen. Das Fahlberg'sche Saccharin ist ein weisses, krystallinisches, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver, welches einen schwachen Geruch nach bitteren Mandeln, und einen schwach mandelartigen, angenehmen, intensiv süssen Geschmack besitzt. Nach Aducco und Mosso ist das Saccharin 280 mal süsser als gewöhnlicher Rohrzucker. Der Schmelzpunkt liegt bei 200° C.; es schmilzt unter theilweiser Zersetzung und lässt dann einen Geruch nach bitteren Mandeln wahrnehmen. Das Saccharin besitzt stark antiseptische Eigenschaften und ist für menschlichen Genuss ein vollkommen unschädlicher Stoff.

Zum Nachweis des Fahlberg'schen Saccharins (in Zucker, Syrupen etc.) bedient man sich nach Reischauer (Herbertz, Deutsche

---

[1]) Sucrerie indigène et coloniale **19**, 344.

Zuckerindustrie 1886, Nr. 14) der Eigenschaft desselben, in Aether löslich zu sein. 100 g Substanz werden mit 150 bis 220 ccm Aether in einem geschlossenen Gefässe unter öfterem Durschschütteln 2 bis 3 Stunden stehen gelassen; dann filtrirt man den Aether ab. Zeigen die Zuckerproben alkalische Reaction, so wendet man statt des festen Zuckers mit Phosphorsäure schwach angesäuerte Lösungen an, welche mit Aether ausgeschüttelt werden, und zieht den letzteren mit dem Heber ab. Durch Abdestilliren des Aethers erhält man das Saccharin im Rückstande fast frei von Zucker; durch Schmelzpunktsbestimmung (200° C.) kann man sich davon überzeugen, dass wirklich Saccharin vorliegt. — Oder man schmilzt vorsichtig den Rückstand mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat im Verhältniss von 6 : 1 im Platintiegel, und erhitzt zuletzt stark. Der Schwefel des Saccharins wird hierbei in Schwefelsäure übergeführt, welche durch Lösen der Schmelze in Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum nachgewiesen wird.

Das Saccharin lässt sich auch in Aetherauszügen dadurch nachweisen, dass beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure eine dem Fluoresceïn analoge Verbindung entsteht, deren Lösung im durchfallenden Lichte röthlich erscheint, im auffallenden aber eine so starke grüne Fluorescenz zeigt, dass bei Anwendung von 0,001 g Sulfinid die Flüssigkeit, auf 5 bis 6 Liter verdünnt, noch deutlich fluorescirt. (Ira Remsen, Chem. Zeitung 1887.)

Soll die Menge des extrahirten Saccharins quantitativ bestimmt werden, so wägt man das Baryumsulfat und findet durch Multiplication des Gewichtes mit 0,785 die entsprechende Menge Saccharin. Auf diese Weise soll noch 0,1 Proc. Saccharin bestimmt werden können.

XVII.

Wein[1]).

Uebersicht. Bei der Weinbereitung gelangen für praktische Zwecke nur der *Most* und der *Wein* zur Untersuchung. Eine Untersuchung der Trauben, aus welchen der Wein gewonnen wird, hat nur ein wissenschaftliches Interesse. Bei dem Moste sind die Bestimmungen des Zuckergehaltes, sowie des Säuregehaltes die allein auszuführenden Operationen. Bei dem Wein dagegen wird meistens eine umfangreichere Untersuchung nothwendig, welche sich nach den Fragen richtet, die dem Analytiker gestellt werden. — Als *Nebenproducte*, welche einer chemischen Untersuchung unterworfen werden, sind die Weinhefe und der rohe Weinstein zu nennen.

Rohstoff und **Betrieb. Most.** *I. Bestimmung des Zuckergehaltes.* a) *Mostwagen.* Zur Bestimmung des Zuckergehaltes des Mostes, d. h. des gekelterten Traubensaftes, dienen hauptsächlich Aräometer von Glas oder Metall, welche den Namen „Mostwagen" führen.

Fig. 72.



Von diesen sind verschiedene im Gebrauch, welche sich durch die Eintheilung der Scalen unterscheiden.

1) Das Balling'sche Saccharometer. Bei Anwendung dieses Instrumentes verweisen wir auf das Capitel „Rübenzucker" S. 160 ff.

2) Oechsle'sche Mostwage. (Fig. 72.) Dieselbe giebt nur die specifischen Gewichte der Moste in abgekürzter Form an, so zwar, dass die ersten beiden Stellen (1,0) des auf drei Decimalstellen angenommenen specifischen Gewichtes weggelassen sind. Die directen Angaben der Wage sind nur richtig, wenn der zu prüfende Most eine Temperatur von 17,5° C. = 14° R. besitzt. Bei anderen Temperaturen muss man für je vier Temperaturgrade über 14° R. einen Grad hinzuzählen und für je vier Grad unter 14° R. einen Grad in

[1]) Benutzt wurden bei der Bearbeitung dieses Capitels: H. W. Dahlen, Die Weinbereitung. — Eugen Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. — Die Beschlüsse der von dem kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Vereinbarung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden.

Abzug bringen. Sinkt z. B. die Wage bei der Prüfung eines Mostes bis zur Zahl 80 in die Flüssigkeit ein, so hat der betreffende Most ein specifisches Gewicht von 1,080[1]). Der Mostwage sind Tabellen beigegeben, in welchen man die den betreffenden specifischen Gewichten entsprechenden Zuckerprocente auffinden kann. — Am Rhein ist die Oechsle'sche Mostwage das gebräuchlichste Instrument für die Bestimmung der Qualität des Mostes.

3) Klosterneuburger Mostwage (Fig. 73 und 74). v. Babo hatte durch vergleichende Analysen ermittelt, dass im Most auf je 17 Proc. Zucker durchschnittlich 3 Proc. Nichtzuckerstoffe enthalten sind. Bei der Klosterneuburger Mostwage sind bei der Scala diese 3 Proc. in Abrechnung gebracht, so dass an der Scala derselben 17 Proc. gleich 20 Proc. eines für Zuckerlösungen bestimmten Saccharometers gesetzt und die 20 Grade in 17 Theile getheilt sind. Die Klosterneuburger Mostwage giebt demnach direct Zuckerprocente an. Bei Mosten, welche nicht die Normaltemperatur 14° R. zeigen, muss man für je zwei Grade über oder unter 14° R. $^1/_{10}$ Proc. hinzuzählen, bezw. in Abzug bringen. — Das Instrument wird besonders in Oesterreich bei Mostuntersuchungen angewendet.

Fig. 73.



Fig. 74.



4) Wagner'sche Mostwage (Fig. 75). Dieselbe ist nur noch selten im Gebrauch. Die Scala hat eine willkürliche Eintheilung wie die Beaumé'schen Aräometer. In reinem Wasser sinkt sie bei 14° R. bis auf den Nullpunkt, 0°, während sie in einer 10procentigen Kochsalzlösung 10° zeigt. Der Zwischenraum ist in 10 gleiche Theile getheilt und diese Eintheilung über 10° fortgesetzt.

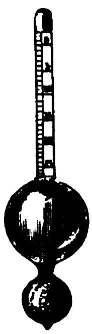
5) Dr. Schmidt-Achert'sche Mostwage. Die Scala derselben giebt auf der einen Seite Oechsle'sche Grade, auf der anderen Zuckerprocente an. An dem Instrumente befindet sich ein Thermometer, welches rechts die Temperatur des Mostes angiebt und links ein Correctionstäfelchen trägt. Hat der Most nicht die Normaltemperatur, d. h. steht die Spitze des Quecksilbers in dem Thermometer nicht auf dem Nullpunkt der Scala des Täfelchens, so findet man das Mostgewicht für die Normaltemperatur, wenn man für

[1]) Dass man die Bestimmungen des specifischen Gewichtes im Laboratorium auch mit Hülfe eines Pyknometers oder der Westphal'schen Wage ausführen kann, bedarf kaum der Erwähnung.

jeden Grad über oder unter dem Nullpunkte an der Zuckerprocentscala $^1/_{10}$ Proc. hinzuzählt oder abzieht. Will man statt der Zuckerprocente Oechsle'sche Grade angeben, so kann man an der Wage die den corrigirten Zuckerprocenten entsprechenden Oechsle'schen Grade direct ablesen.

Ausführung der Bestimmungen. Die verschiedenen Mostwagen, welche im Handel vorkommen, sind nicht alle richtig angefertigt; man muss sich deshalb vor Benutzung derselben durch Prüfung mit Lösungen von bekanntem Gehalt oder bekanntem specifischen Gewicht (Zuckerlösungen, Kochsalzlösungen) von deren Brauchbarkeit überzeugen.

Fig. 75.



Der zu prüfende Most muss vollkommen klar sein; ist dies nicht der Fall, so ist eine Filtration desselben vor der Prüfung nothwendig.

Die Zuckerbestimmungen mit der Mostwage sind nur annähernde, da in den verschiedenen Jahrgängen das Verhältniss zwischen Zucker- und Nichtzuckerstoffen im Moste ein verschiedenes ist. Ferner muss die Prüfung des Mostes möglichst frühzeitig geschehen, bevor Gährung eingetreten ist.

Zur Vergleichung der verschiedenen Mostwagenscalen unter sich, sowie mit den Angaben des Balling'schen Saccharometers und den entsprechenden specifischen Gewichten dient die folgende Tabelle.

Specif. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner'sche Mostwage Beaumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extractgehalt
1,051	51	10,5	7,0	12,5
1,052	52	10,7	7,1	12,8
1,053	53	10,9	7,3	13,0
1,054	54	11,1	7,4	13,2
1,055	55	11,3	7,5	13,5
1,056	56	11,5	7,6	13,7
1,057	57	11,7	7,7	14,0
1,058	58	12,0	7,9	14,2
1,059	59	12,2	8,0	14,4
1,060	60	12,4	8,15	14,7
1,061	61	12,6	8,3	14,9
1,062	62	12,8	8,4	15,1
1,063	63	13,0	8,5	15,4
1,064	64	13,3	8,65	15,6

Specif. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner'sche Mostwage Beaumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extractgehalt
1,065	65	13,5	8,8	15,8
1,066	66	13,7	8,9	16,1
1,067	67	13,9	9,0	16,3
1,068	68	14,1	9.1	16,5
1,069	69	14,3	9,25	16,8
1,070	70	14,4	9,4	17,0
1,071	71	14,6	9,5	17,2
1,072	72	14,8	9,6	17,5
1,073	73	15,0	9,75	17,7
1,074	74	15,2	9,9	17,9
1,075	75	15,4	10,0	18,1
1,076	76	15,6	10,2	18,4
1,077	77	15,8	10,3	18,6
1,078	78	15,9	10,4	18,8
1,079	79	16,1	10,5	19,0
1,080	80	16,3	10,6	19,3
1,081	81	16,5	10,8	19,5
1,082	82	16,7	10,9	19,7
1,083	83	16,9	11,1	20,0
1,084	84	17,1	11,2	20,2
1,085	85	17,3	11,3	20,4
1,086	86	17,4	11,4	20,6
1,087	87	17,6	11,5	20,8
1,088	88	17,8	11,7	21,1
1,089	89	18,0	11,8	21,3
1,090	90	18,2	11,9	21,5
1,091	91	18,3	12,0	21,7
1,092	92	18,5	12,1	21,9
1,093	93	18,6	12,3	22,2
1,094	94	18,8	12,4	22,4
1,095	95	18,9	12,5	22,6
1,096	96	19,0	12,6	22,8
1,097	97	19,2	12,7	23,0
1,098	98	19,3	12,8	23,2
1,099	99	19,5	13,0	23,5
1,100	100	19,7	13,1	23,7

Specif. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner'sche Mostwage Beaumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extractgehalt
1,101	101	19,9	13,2	23,9
1,102	102	20,1	13,3	24,1
1,103	103	20,3	13,4	24,3
1,104	104	20,5	13,5	24,5
1,105	105	20,8	13,7	24,8
1,106	106	21,0	13,8	25,0
1,107	107	21,2	13,9	25,2
1,108	108	21,4	14,0	25,4
1,109	109	21,6	14,1	25,6
1,110	110	21,8	14,3	25,8
1,111	111	22,0	14,4	26,1
1,112	112	22,2	14,5	26,3
1,113	113	22,4	14,6	26,5
1,114	114	22,6	14,7	26,7
1,115	115	22,8	14,8	26,9
1,116	116	23,0	14,9	27,1
1,117	117	23,2	15,1	27,3
1,118	118	23,5	15,2	27,5
1,119	119	23,8	15,3	27,8
1,120	120	24,1	15,4	28,0
1,121	121	24,3	15,6	28,2
1,122	122	24,6	15,7	28,4
1,123	123	24,9	15,8	28,6
1,124	124	25,2	15,9	28,8
1,125	125	25,5	16,0	29,0
1,126	126	25,8	16,1	29,2
1,127	127	26,0	16,2	29,4
1,128	128	26,2	16,4	29,7
1,129	129	26,4	16,5	29,9
1,130	130	26,6	16,6	30,1

b) *Zuckerbestimmung durch Titration mittelst Fehling'scher Lösung oder gewichtsanalytisch nach der Methode von Allihn.* Diese Methoden werden nur angewendet, wenn es sich um sehr genaue Bestimmung des Zuckers im Moste handelt. Man ermittelt in demselben mit einer der gebräuchlichen Mostwagen annähernd den Zuckergehalt,

neutralisirt hierauf in 10 oder 20 ccm des Mostes die freie Säure mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (die hierzu nöthige Menge der Lauge berechnet man aus dem durch genaue Titration gefundenen Säuregehalt des Mostes) und verdünnt so mit Wasser, dass eine Lösung resultirt, welche annähernd 1 Proc. Zucker enthält. Die weitere Ausführung geschieht alsdann nach den im Capitel „Stärkezucker" (S. 142 u. 150) gegebenen Vorschriften, woselbst auch die Bereitung der erforderlichen Lösungen beschrieben ist. Die durch die Titration mit Fehling'scher Lösung oder die auf gewichtsanalytischem Wege nach Allihn gefundene Zuckermenge wird auf Traubenzucker berechnet, obgleich der Most ein Gemisch von Dextrose und Lävulose enthält.

Eine Bestimmung des Zuckers durch Polarisation allein ist bei dem Moste nicht ausführbar, da derselbe nicht nur mehrere Zuckerarten, sondern auch andere Stoffe enthält, welche eine verschiedene Drehung der Polarisationsebene herbeiführen und ein verschiedenes specifisches Drehungsvermögen besitzen.

c) *Bestimmung der Dextrose neben Lävulose auf indirectem Wege.* Durch eine Bestimmung der Gesammtmenge des Zuckers auf chemischem Wege und durch Vornahme der Polarisation lässt sich nach den Angaben von C. Neubauer[1]) die vorhandene Menge von Lävulose und Dextrose in einem Moste bestimmen, mit Zugrundelegung folgender Werthe (bei einer Temperatur von 14° C. und gelbem Natronlicht):

Specifische Drehung der Dextrose	+ 53,1
Drehungsconstante der Dextrose	1883,3
Specifische Drehung der Lävulose	— 100
Drehungsconstante der Lävulose	1000

Differenz zwischen der Drehungsconstante der Dextrose und der der Lävulose (+ 1883,3) + (— 1000) = 2883,3. Hieraus berechnen sich die folgenden Drehungswinkel für 1- bis 9procentige Lösungen beider Zuckerarten und zwar für 14° C. in 100 mm langer Beobachtungsröhre:

1 Proc. entsprechender Drehungswinkel	— 1,00°	+ 0,531°
2 „ „ „	— 2,00°	+ 1,062°
3 „ „ „	— 3,00°	+ 1,593°
4 „ „ „	— 4,00°	+ 2,124°
5 „ „ „	— 5,00°	+ 2,655°
6 „ „ „	— 6,00°	+ 3,186°
7 „ „ „	— 7,00°	+ 3,717°
8 „ „ „	— 8,00°	+ 4,248°
9 „ „ „	— 9,00°	+ 4,779°

Nehmen wir hiernach z. B. an, ein Most enthalte 8,6 Proc. Lävulose und 6,4 Proc. Dextrose, zusammen also 15 Proc. Zucker; wenn diese

---

1) Berliner Berichte 1877, S. 827. — Hinsichtlich neuerer Werthe für Lävulose vergl. ebendaselbst 1888, S. 200.

Zuckermenge als Lävulose vorhanden wäre, so hätte der Drehungswinkel dieses Mostes in 100 mm langer Beobachtungsröhre bei 14° C. nach obiger Tabelle — 15° betragen müssen, während er, der Mischung entsprechend, nur zu (— 8,6) — (+ 3,398) = — 5,202° gefunden wird. Es muss demnach eine der Differenz zwischen dem berechneten Drehungswinkel und dem gefundenen (— 15) — (— 5,202) = — 9,798° entsprechende Menge von Dextrose vorhanden sein.

Diese entsprechende Menge Dextrose ergiebt sich nun aus folgender Rechnung: Die Differenz der Drehungsconstanten der Lävulose und der Dextrose (2883,3) verhält sich zu der Drehungsconstante der Dextrose (1883,3), wie sich die zwischen dem berechneten und dem gefundenen Drehungswinkel vorhandene Differenz — 9,798° zu der vorhandenen Menge von Dextrose verhält:

$$2883{,}3 : 1883{,}3 = 9{,}798 : x$$
$$x = 6{,}4 \text{ Proc.}$$

Fig. 76.



II. Bestimmung des Säuregehaltes im Most. 10 ccm Most werden mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge titrirt. Den Endpunkt bestimmt man mit Hülfe der Tüpfelmethode mit empfindlichem Lackmuspapier. Obgleich der Most eine Anzahl von freien Säuren und sauren Salzen enthält, berechnet man allgemein die durch die Titration gefundene Säuremenge auf Weinsäure; 1 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge entspricht 0,0075 g Weinsäure. — In der Praxis bedient man sich häufig eines sogenannten Säuremessers (Fig. 76). Derselbe besteht aus einer auf der einen Seite geschlossenen Glasröhre welche von einem gewissen Punkte ab calibrirt und in $^1/_5$ ccm eingetheilt ist. Zuerst giebt man in die Röhre bis zum untersten Theilstrich Lackmustinctur, füllt den Raum bis zum Nullpunkt der Scala mit Hülfe einer kleinen Pipette vorsichtig mit Most (der Raum fasst genau 10 ccm) und giesst anfangs cubikcentimeterweise unter häufigem Umschütteln, indem man die Röhre mit dem Daumen schliesst, später tropfenweise Natronlauge hinzu (von welcher 1 ccm genau 1 pro Mille Säure entspricht), bis die Flüssigkeit blauviolett bleibt. An der Eintheilung der Röhre lässt sich alsdann aus dem Stand der Flüssigkeit (da jeder Cubikcentimeter = 1 pro Mille Säure entspricht) der Gehalt an freier Säure direct ablesen.

III. Jahresquotient. J. Moritz[1]) berechnet aus dem Gehalt an freier Säure (auf Weinsäure berechnet) und dem Zuckergehalt der Moste einen Jahresquotienten. Dividirt man bei dem Moste den mittleren Säuregehalt eines Jahr-

---

1) Der Weinbau, VII. Jahrg. 1881, S. 28.

ganges in den mittleren Zuckergehalt desselben Jahrganges, so erhält man eine, durch das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Factoren bestimmte Zahl, welche man den Jahresquotienten nennt. Je besser ein Jahrgang, um so grösser, je geringer, um so kleiner wird dieser Quotient. Man hat daher an dieser Zahl ein Mittel, um schon im Herbste, bevor der Most vergohren, annähernd bestimmen zu können, was für einen Wein, welchem früheren Jahrgange am nächsten stehend, man im Durchschnitt für eine Weinbaugegend zu erwarten hat.

Erzeugniss. Wein. *Uebersicht.* In der Regel erstreckt sich die Untersuchung des Weines auf folgende Prüfungen und Bestimmungen: Specifisches Gewicht, Alkohol, Extract, freie Säure, Gesammtmenge der Mineralstoffe, Glycerin, Polarisation, Weinsäure qualitativ, Gummi qualitativ, Salicylsäure qualitativ, Borsäure qualitativ, Salpetersäure qualitativ; bei Rothweinen kommt hinzu eine Prüfung auf fremde Farbstoffe und Schwefelsäure; bei Süssweinen auf Zucker und Phosphorsäure. Bei vollständigen Analysen werden die sämmtlichen nachstehend beschriebenen Prüfungen und Bestimmungen vorgenommen.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Die Bestimmung kann mit Hülfe eines Pyknometers, der Mohr-Westphal'schen Wage, sowie vermittelst genauer Aräometer geschehen. Nur klarer oder vorher filtrirter Wein darf zu dieser Prüfung verwendet werden; auch muss die Temperatur Berücksichtigung finden, welche für das betreffende Instrument maassgebend ist. Am besten bedient man sich zur specifischen Gewichtsbestimmung Pyknometer von 30 oder 50 ccm Inhalt mit langem Halse, welche oben offen und nicht mit einer Capillarröhre geschlossen sind. Um die spätere Rechnung zu vereinfachen, wird ein Pyknometer so calibrirt, dass das Wasser bis zur Marke genau 30 bezw. 50 g wiegt.

Bestimmung des Alkohols. Die Bestimmung des Alkohols in Wein kann nach vier verschiedenen Methoden vorgenommen werden.

1) Bestimmung durch Destillation. Von 50 ccm Wein wird in einem geeigneten Destillirapparate (Fig. 77) $^2/_3$ in ein vorher tarirtes Kölbchen (*b*), welches bei 35 ccm Inhalt eine Marke trägt, abdestillirt. Das Kölbchen wird hierauf sammt dem Destillate gewogen und von letzterem, nach gutem Umschütteln, das specifische Gewicht vermittelst eines Pyknometers (*c*) bestimmt. Zweckmässig setzt man dem Weine, um Schäumen zu verhüten, etwas Tannin hinzu. In der von Hehner [1]) berechneten Alkoholtabelle sucht man den dem gefundenen specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten auf und berechnet nach der folgenden Proportion 100 : *a* (gefundene Alkoholprocente) = *g* (Gewicht des Destillates) : *x* den in dem Gesammt-

---

[1]) Alkoholtafeln etc. bearbeitet auf Grund der Fownes'schen Tafeln von Otto Hehner, Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag.

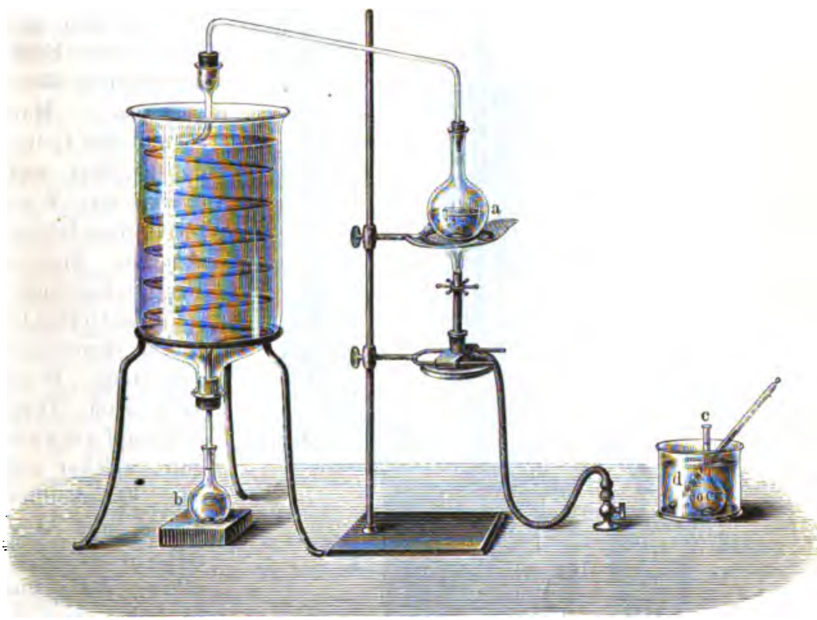
destillate enthaltenen Alkohol. Da man 50 ccm Wein angewendet, hat man die erhaltene Zahl zu verdoppeln, um Gramme Alkohol in 100 ccm Wein zu erhalten [1]).

B. Landmann [2]) hat einen Apparat construirt, um mehrere Alkoholbestimmungen zu gleicher Zeit ausführen zu können, auf welchen hier nur hingewiesen werden soll.

2) Alkoholbestimmung vermittelst des Geissler'schen Vaporimeters [3]). Fig. 78 (a. f. S.).

Der Apparat beruht auf dem Principe, dass die Spannung der beim Erhitzen einer alkoholischen Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe um

Fig. 77.



so grösser ist, je mehr Alkohol dieselbe enthält. Das Vaporimeter besteht aus einem Messinggefäss *A*, welches als Dampfbad dient; einem cylindrischen Gefäss *O*, welches mit Quecksilber und der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt wird, einer doppelt gebogenen Glasröhre *BB*, welche auf einer Messingplatte zugleich mit einer Scala befestigt ist, einem Messingcylinder *D*, in dessen oberem Theil sich ein Thermometer befindet. Zur

---

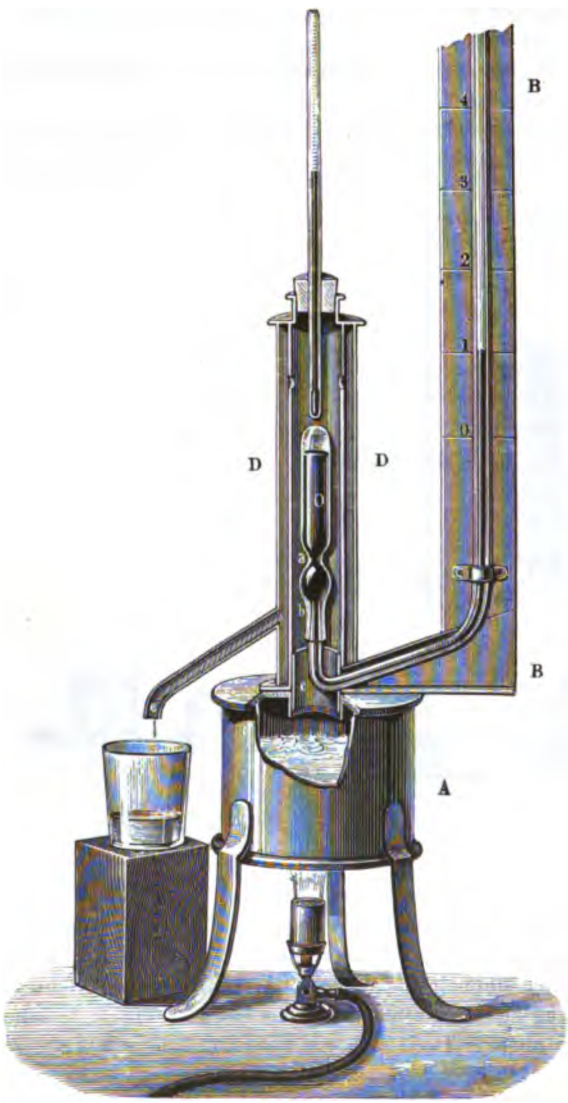
[1]) Es sei hier bemerkt, dass auch die Menge aller sonstigen Weinbestandtheile in der Weise angegeben wird, dass man sagt: In bei 15° C. gemessenen 100 ccm sind *n* Gramm enthalten.

[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 22, 394.

[3]) Zu beziehen von Dr. H. Geissler Nachfolger in Bonn a. Rh.

Alkoholbestimmung füllt man zuerst das Glasgefäss *O* bis zur Marke *a* mit Quecksilber. Auf das Quecksilber giesst man alsdann so viel von dem Wein, den man vorher mit etwas Kalk geschüttelt und filtrirt hat,

Fig. 78.



dass das Gefäss vollständig gefüllt ist, verschliesst dasselbe durch die Röhre *B* und befestigt das Ganze auf dem Messinggefäss *A*. Der Wein befindet sich jetzt an dem geschlossenen Ende des kleinen Glasgefässes. Man schiebt den Cylinder *D* über und erhitzt das Wasser in dem Gefäss *A* zum Sieden. Der Dampf umspült das Gefäss *O*. Der in demselben enthaltene Wein wird zum Theil in Dampf verwandelt, welcher auf das Quecksilber drückt und dasselbe in der Steigröhre *BB* um so höher hinauftreibt, je mehr Alkohol der Wein enthält. An der Scala lassen sich alsdann an dem Stande des Quecksilbers direct die Procente Alkohol ablesen.

Dem Apparate selbst ist eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben.

3) Bestimmung des Alkohols vermittelst des Ebullioskopes von Malligrand. Diese Bestimmung wird in derselben Weise aus-

geführt, wie die Alkoholbestimmung im Biere, welche S. 380 beschrieben ist. Dort findet sich auch die Abbildung des Apparates.

4) Indirecte Alkoholbestimmung. Man bestimmt das specifische Gewicht des Weines, dampft 50 ccm desselben in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ ein, bringt den Rückstand vor dem vollständigen Erkalten, um einer Weinsteinausscheidung vorzubeugen, in ein 50 ccm fassendes Kölbchen, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf, schüttelt gut um und bestimmt von dieser so erhaltenen Lösung wieder das specifische Gewicht.

Die Differenz aus den specifischen Gewichten des Weines und des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines von 1,00 subtrahirt, ergiebt das specifische Gewicht eines Weingeistes von demselben Gehalt, welchen der ursprüngliche Wein besitzt. Die dem so gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gewichtsprocente von Alkohol erfährt man aus den Hehner'schen Alkoholtabellen.

Bestimmung des Extractes. 1) Directe Methode. 50 ccm Wein werden in einer vorher tarirten Platinschale [1]) auf dem Wasserbade eingedampft; die Schale mit Rückstand bringt man hierauf $2^1/_2$ Stunden in einen Wassertrockenschrank, dessen Wasser zum lebhaften Sieden erhitzt wird und wägt nach dem Erkaltenlassen im Exsiccator. Da die Schalen nur etwas mehr als 50 ccm fassen, muss man, um einen Verlust zu vermeiden, dieselben erst auf einem Porcellanring auf das Wasserbad bringen und dann die 50 ccm Wein hinein pipettiren.

Bei sehr extractreichen Weinen, z. B. Süssweinen, muss man den Wein entsprechend verdünnen und nur so viel der verdünnten Lösung eindampfen, dass höchstens 1,5 g Extract zur Wägung kommt.

Um einen Anhaltspunkt für die Verdünnung zu gewinnen, bestimmt man bei solchen Weinen zuerst den Extract nach der indirecten Methode.

2) Indirecte Methode. Man verjagt aus 50 ccm Wein den Alkohol durch Eindampfen auf $^1/_3$, füllt, wie bei der indirecten Alkoholbestimmung, wieder auf das ursprüngliche Volumen auf, schüttelt gut um und bestimmt das specifische Gewicht der so erhaltenen Lösung. Den dem specifischen Gewicht entsprechenden Extractgehalt findet man in den Schultze'schen Tafeln (Capitel „Bier", Anhang S. 397).

Bestimmung der freien Säuren. Die saure Reaction der Weine wird ebenso wie diejenige der Moste durch verschiedene Säuren und Salze bedingt. 10 oder 20 ccm Wein werden mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge titrirt und der Endpunkt mittelst der Tüpfelmethode festgestellt. Da der Gehalt an freien Säuren als Weinsäure berechnet wird, so entspricht 1 ccm verbrauchter $^1/_{10}$-Normalnatronlauge 0,0075 g freier Säure. Verwendet man zum Titriren eine Lauge, von welcher 37,5 ccm

---

[1]) Die Schalen können als sogenannte Weinextractschalen, von der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. oder von Heraeus in Hanau bezogen werden.

genau 10 ccm Normalsäure neutralisiren, so kann man bei Anwendung von 20 ccm Wein an den verbrauchten ganzen Cubikcentimetern direct den Säuregehalt in Zehntelprocenten an der Bürette ablesen.

Sollte der Wein noch Kohlensäure enthalten, so ist dieselbe vorher durch Schütteln zu entfernen.

Bestimmung der flüchtigen und fixen Säuren. 50 ccm Wein bringt man in einen Kolben von circa 300 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist. In der einen Oeffnung befindet sich ein gebogenes Kugelrohr, welches einerseits nur unter den Kork reicht und andererseits mit einem Kühler mit Vorlage, welche bei 200 ccm Inhalt eine Marke trägt, in Verbindung steht; durch die andere Oeffnung geht ein gebogenes Rohr, dessen längeres Schenkelende beinahe den Boden des Kolbens berührt und dessen kürzeres mit einem beliebigen Dampferzeuger verbunden ist. Das Kölbchen mit Wein steht auf einem Drahtnetz über einer Gasflamme. Mit Hülfe von Wasserdampf werden aus dem Wein die flüchtigen Säuren in die Vorlage überdestillirt und die Destillation unterbrochen, wenn 200 ccm Destillat übergegangen sind. Die Säuren des Destillates werden vermittelst $^1/_{10}$-Normalnatronlauge titrirt und auf Essigsäure berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlösung entspricht 0,006 g Essigsäure. — Berechnet man die gefundene Säure auf Weinsäure und bringt dieselbe von der Gesammtmenge freier Säure in Abzug, so erhält man den Gehalt an fixen Säuren.

Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure[1]. a) (Qualitative) Prüfung auf freie Weinsäure. Man versetzt zur Prüfung eines Weines auf freie Weinsteinsäure 20 bis 30 ccm Wein mit gefälltem und fein zerriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtrirt nach einer Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20 procentigen Lösung von Kaliumacetat und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muss bei möglichst gleichbleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsteinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nöthig.

b) (Quantitative) Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsteinsäure. In zwei verschliessbaren Gefässen werden je 20 ccm Wein mit 200 ccm Aether-Alkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2 Tropfen einer 20 procentigen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2 g Weinsteinsäure) zugesetzt worden sind. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (zwischen 0 bis 10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltrirt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und titrirt

[1]) Nach den Beschlüssen der von dem Kaiserlichen Reichs-Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Vereinbarung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden.

Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder sauer sein.) Der Zusatz einer zu grossen Menge von Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet. Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesammtweinsteinsäurebestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetat von Neuem ein Niederschlag entsteht.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Controle die folgende Barth-Nessler'sche Methode anzuwenden:

50 ccm Wein werden bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand); der Rückstand wird in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Volumprocent und nöthigenfalls mit Hülfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben gespült und unter Umschütteln Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Weingeistmenge 100 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kühlen Orte stehen, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag und das Filter mit Weingeist von 96 Volumprocent aus, giebt das Filter in den Kolben mit dem zum Theil flockig klebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlage zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmem Wasser, titrirt nach dem Erkalten die wässerige Lösung des Weingeistniederschlages und berechnet die Acidität als Weinstein. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalnatron entspricht 0,0188 g Weinstein.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm der 20 procentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässeriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Wein vorhandenen freien Weinsteinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun, wie der erste Eindampfrückstand, unter Verwendung von Quarzsand und Weingeist von 96 Volumprocent zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt und verkorkt. Nach etwa 4 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, in warmem Wasser gelöst und titrirt. Für 1 Aequivalent Alkali werden 2 Aequivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht.

Bestimmung der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure. Die hierfür empfohlenen Methoden [1]) sind noch zu wenig ausgebildet, um sichere Resultate zu liefern. Nessler u. Barth geben eine solche für die Bestimmung der Citronensäure an, R. Kayser eine solche für die Aepfelsäure und Bernsteinsäure und C. Schmitt und C. Hiepe für die Bestimmung der Gesammtweinsäure, der Bernsteinsäure und der Aepfelsäure.

Bestimmung des Glycerins. 100 ccm Wein werden in einer geräumigen, nicht flachen Schale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm

[1]) Siehe Borgmann, Anleitung zur chem. Analyse des Weines, S. 44 bis 49.

eingedampft; zu dem Rückstande setzt man 2 bis 3 g Quarzsand und Kalkmilch oder pulvrig-gelöschten Kalk bis zur deutlichen alkalischen Reaction und verdampft bis fast zur Trockne. Nun bringt man zu dem Rückstand 50 ccm Weingeist (96 Proc.), erwärmt gelinde auf dem Wasserbade unter stetigem Zerreiben des Schaleninhaltes mit einem Glasspatel und filtrirt darauf in einen Kolben. Das Ausziehen mit Alkohol wiederholt man noch zweimal auf dieselbe Weise mit der gleichen Alkoholmenge. Zu dem Filtrat setzt man einige Körnchen Quarzsand und destillirt den Alkohol bis auf einen kleinen Rest ab. Zwischen dem Destillirkolben und dem Kühler schaltet man eine Kugelröhre ein, welche als Dephlegmator wirkt. Die vollständige Verjagung des Alkohols geschieht auf dem Wasserbade, wobei eine zähflüssige Masse (Rohglycerin) zurückbleibt. Diese versetzt man zur Reinigung nach dem Erkalten mit 10 ccm absolutem Alkohol und hierauf unter allmäliger Zugabe und Umschwenken mit 15 ccm wasserfreiem Aether. Es entsteht hierbei eine Trübung, welche sich nach einiger Zeit entweder syrupartig oder flockig absetzt [1]). Ist die überstehende Flüssigkeit klar geworden, so giesst man dieselbe entweder direct oder durch ein kleines Filterchen in ein vorher tarirtes mit Glasstopfen verschliessbares leichtes Gläschen (sogenanntes Filterwägeglas) und verdampft die Lösung, indem man das Wägeglas in geeigneter Weise in ein Wasserbad hängt, bis der verbleibende Rückstand nicht mehr leicht fliesst. Alsdann trocknet man noch eine Stunde lang im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten das hinterbleibende Glycerin.

Bei Süssweinen erleidet die Methode eine Abänderung in folgender Weise. Man verdampft 100 ccm Wein unter Zugabe von etwas Quarzsand auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz, zieht den Rückstand mit einem abgemessenen Volumen absoluten Alkohols (100 bis 150 ccm) unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade aus und bringt die Auszüge in einen Kolben. Nach dem Erkalten setzt man der alkoholischen Lösung $1^1/_2$ Theile Aether allmälig hinzu, schüttelt durch und lässt so lange stehen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Die klare Lösung giesst man in einen anderen Kolben, destillirt das Gemisch von Aether-Alkohol auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand bringt man in eine Porcellanschale, fügt Quarzsand und Kalk zu und verfährt überhaupt wie oben angegeben.

Man kann auch so verfahren, dass man zu 50 ccm Süsswein etwas Quarzsand und eben so viel pulverigen Kalk fügt (aller Zucker muss in Zuckerkalk übergeführt werden), unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die breiige Masse in 100 ccm Weingeist von 96 Volumprocent unter Umschütteln langsam einfliessen lässt. Der sich bildende Niederschlag wird, nachdem sich derselbe abgesetzt hat, abfiltrirt und mit Weingeist nachgewaschen. Letzterer

---

[1]) Beobachtet man hierbei nadelförmige Krystalle, so rühren dieselben von Mannit her.

wird hierauf abdestillirt und der Rückstand, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

Bestimmung der Gesammtmenge der mineralischen Stoffe. Der Extract von 50 ccm Wein wird über einer kleinen Flamme vorsichtig verkohlt und später bei etwas grösserer Flamme so weit wie möglich verascht. Die letzten Kohletheilchen entfernt man dadurch, dass man die Asche mit etwas Wasser übergiesst, die Schale schief auf ein Wasserbad stellt, damit die Kohletheilchen von den incrustirenden Substanzen frei werden, die erhaltene Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung verdampft und nochmals schwach glüht. Sollte hierbei keine vollständige Veraschung erzielt werden, so muss man die Kohle vollständig mit Wasser auslaugen, den Rückstand für sich veraschen, die filtrirte Lösung in derselben Schale verdampfen und den Rückstand schwach glühen.

Bei sehr zuckerhaltigen Weinen, welche beim Veraschen sich stark aufblähen, muss man den Extract in einer entsprechend grösseren Schale bis zur vollständigen Verkohlung von oben mit einer Flamme erhitzen. Ein Glühen des Bodens der Schale ist von Anfang an streng zu vermeiden.

Bestimmung einzelner mineralischer Stoffe. Die Bestimmung des Kalkes, der Magnesia, des Eisens, der Thonerde, der Alkalien und der Phosphorsäure in der Asche geschieht nach bekannten Methoden [1].

Bestimmung der Schwefelsäure. Die Bestimmung wird direct in 50 ccm, mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem und zum Sieden erhitztem Wein durch Fällung mit Baryumchlorid vorgenommen. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird, nach dem Hinzufügen von einigen Tropfen Ammoniumchloridlösung, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Eine weitere Reinigung desselben ist nicht absolut nothwendig. 100 Theile Baryumsulfat entsprechen 34,33 Thln. Schwefelsäure (SO_3) und 45,92 Thle. Schwefelsäure entsprechen 100 Thln. Kaliumsulfat.

Zur annähernden Bestimmung der Schwefelsäure bereitet man sich eine Baryumchloridlösung von bestimmtem Gehalt, indem man 14 g trockenes krystallisirtes Baryumchlorid in einen Literkolben bringt, 50 ccm verdünnte Salzsäure und etwas Wasser zusetzt und nachdem sich das Salz gelöst hat, bis zur Marke auffüllt und gut umschüttelt. Bei Verwendung von 10 ccm Wein entspricht 1 ccm verbrauchter Baryumchloridlösung 1 g Kaliumsulfat im Liter Wein. Man versetzt 10 ccm Wein mit 0,5, 1, 1,5, 2 ccm dieser Lösung und erhitzt zum Sieden, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und prüft das Filtrat durch einen weiteren Zusatz von Baryumchlorid, ob alle Schwefelsäure ausgefällt ist. Entsteht bei einer Probe noch ein Niederschlag, so genügt die zugesetzte Menge der Baryumchloridlösung nicht, um sämmtliche in den 10 ccm Wein enthaltene Schwefelsäure zu fällen; bleibt das Filtrat klar, so ist

[1]) Siehe u. A.: Borgmann, Anleitung etc.

ein Ueberschuss des Chlorids vorhanden und es entsteht alsdann durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure ein Niederschlag.

Bestimmung des Chlors. 50 ccm Wein werden unter Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird schwach geglüht, erst mit Wasser und später mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgezogen und in der so erhaltenen Lösung das Chlor nach der Methode von Volhard mit $^1/_{10}$-Normalsilberlöung und Rhodankaliumlösung titrirt, oder gewichtsanalytisch bestimmt. 100 Thle. Chlorsilber entsprechen 24,73 Thln. Chlor und 60,66 Thle. Chlor entsprechen 100 Thln. Chlornatrium.

Nachweis und Bestimmung der Schwefligsäure. Zum Nachweis etwa vorhandener Schwefligsäure im Wein wird das Destillat von 50 ccm Wein in einen Mischcylinder gebracht und mit einigen Körnchen Jodsäure und einigen Cubikcentimetern Chloroform geschüttelt. Das in der Ruhe sich abscheidende Chloroform ist bei Anwesenheit von Schwefligsäure violett gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefligsäure [1]) werden 100 ccm Wein im Kohlensäurestrom nach Zusatz von Phosphorsäure destillirt. Das Destillat fängt man in einer Peligot'schen Röhre auf, welche 30 bis 50 ccm Jodlösung (5 g reines sublimirtes Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu einem Liter gelöst) enthält. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, säuert man die Flüssigkeit in der Vorlage, welche von freiem Jod noch braun gefärbt sein muss, mit Salzsäure an, erwärmt und bestimmt die gebildete Schwefelsäure vermittelst Baryumchlorid. 100 Thle. Baryumsulfat entsprechen 27,468 Thln. Schwefligsäure.

Prüfung auf Schwefelwasserstoff. Das Destillat von 50 ccm Wein versetzt man mit einigen Tropfen einer alkalischen Bleilösung. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht hierdurch eine braune Färbung oder ein dunkelbrauner Niederschlag.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung des Stickstoffs, welche bis jetzt nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen vorgenommen wird, geschieht am besten mit 100 ccm Wein nach der von Wilfarth verbesserten Kjeldahl'schen Methode, hinsichtlich deren Ausführung wir auf die Originalabhandlung (Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 457) hinzuweisen uns beschränken müssen.

Zucker. a) Prüfung vermittelst des Polarisationsapparates. Die Polarisation des Weines wird vorgenommen, um zu entscheiden, ob der Wein noch unvergohrenen links- oder rechtsdrehenden Zucker enthält oder ob derselbe unter Mitverwendung von Kartoffelzucker bereitet worden ist.

Bei Weissweinen werden 60 ccm Wein in einem Messcylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 31,5 ccm des Filtrats setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natrium-

---

[1]) B. Haas, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 155.

carbonat, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, die Berücksichtigung finden muss [1]).

Bei Rothweinen (wenn dieselben nicht sehr dunkel von Farbe sind) werden 60 ccm Wein mit 6 ccm Bleiessig versetzt und zu 33 ccm des Filtrats 3 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtrirt und polarisirt. Die Verdünnung beträgt hierbei 5 : 6.

Bei sehr dunklen Rothweinen muss man einen grösseren Zusatz von Bleiessig und zum Filtrat entsprechend mehr Natriumcarbonatlösung geben oder man fügt eine kleine Menge gereinigter Thierkohle dem Weine direct zu und filtrirt. Das Filtrat muss unter allen Umständen farblos sein.

Reine vergohrene Weine zeigen bei der Polarisation höchstens eine Drehung von $\pm 0{,}3^0$ Wild im 220 mm-Rohre.

Beobachtet man bei der Polarisation einer Schicht des unverdünnten Weines von 220 mm Länge eine stärkere Rechtsdrehung als $0{,}3^0$ Wild, so wird folgendes Verfahren nothwendig: 210 ccm des Weines werden in einer Porcellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20 procentigen Kaliumacetatlösung (zur Abscheidung etwa vorhandener freien Weinsäure) auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 ccm Weingeist von 90 Volumprocent. Die weingeistige Lösung wird nach vollständiger Klärung in einen Kolben abgegossen oder filtrirt und der Weingeist bis auf ungefähr 5 ccm abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit ca. 15 ccm Wasser und etwas in Wasser aufgeschlämmter Thierkohle, schüttelt gut durch, filtrirt in einen graduirten Cylinder und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt derselbe bei der nun folgenden Polarisation eine Drehung von mehr als $+ 0{,}5^0$ Wild, so enthält der Wein die unvergährbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).

Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung mehr als 0,3 g Zucker in 100 ccm gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein; obige Alkoholfällung ist in diesem Falle auch dann vorzunehmen, wenn die anfängliche Rechtsdrehung geringer ist als $0{,}3^0$ Wild; der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergähren zu bringen.

Bei sehr erheblichem Gehalt an reducirendem Zucker (Fehling'sche Lösung) und verhältnissmässig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker, durch Dextrin oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis des ersteren wird der Wein durch Erhitzen mit 10 bis 15 Tropfen Salzsäure invertirt und nochmals polarisirt. (Die Inversion kann man auch mit Invertin oder durch Zusatz von ca. 2 g stärkemehlfreier Presshefe, welche ihrer Gährkraft durch

---

[1]) Die Entfärbung kann auch durch Schütteln mit Thierkohle geschehen.

Zugabe von 1 bis 2 ccm einer einprocentigen alkoholischen Thymollösung beraubt ist und 12stündiges Erwärmen auf 52° C. vornehmen.) Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Die Anwesenheit der Dextrine findet man, wie bei der Prüfung auf „Gummi“ (S. 344) angegeben ist. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen und derselbe nach beendeter Gährung zu polarisiren. Die Schlussfolgerungen sind dann dieselben wie bei zuckerarmen Weinen. Zur Polarisation verwendet man nur grosse Apparate. Die Drehung ist auf Wild'sche Grade umzurechnen:

1° Wild	= 4,6043° Soleil,	1° Wild	= 2,89005° Ventzke,
1° Soleil	= 0,217189° Wild,	1° Ventzke	= 0,346015° Wild.

b) Bestimmung des Zuckers durch Titration mittelst Fehling'scher Lösung oder gewichtsanalytisch nach der Methode von Allihn. Die Bestimmung wird wie beim „Most“ (S. 329) angegeben worden ist, ausgeführt. Hat man durch die Polarisation die Gegenwart von Rohrzucker constatirt, so ist der Zucker vor und nach der Inversion zu bestimmen. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen ist der Rohrzucker zu berechnen. 100 Thle. Traubenzucker entsprechen 95 Thln. Rohrzucker.

Bestimmung des Gerb- und Farbstoffes nach der Neubauer-Löwenthal'schen Methode. Die Methode beruht darauf, dass in 10 ccm des entgeisteten Weines mit Hülfe einer titrirten Chamäleonlösung und einer Indigocarminlösung als Indicator zuerst die Summe aller der darin enthaltenen oxydablen Substanzen, einschliesslich des Gerb- und Farbstoffes, bestimmt werden; dass darauf eine gleiche Menge Wein mit Thierkohle gut durchgeschüttelt, nach einigem Stehen filtrirt, die Kohle gut mit Wasser ausgewaschen und in dem Filtrate wiederum der Verbauch an Chamäleonlösung festgestellt wird. Die Thierkohle fällt den Gerb- und Farbstoff des Weines. Das Filtrat enthält also nur diejenigen Stoffe, welche ausser dem Gerb- und Farbstoff auf die Chamäleonlösung einwirken. Bringt man das Resultat der zweiten Titrirung von dem der ersten in Abzug, so ergiebt sich der Verbrauch an Kaliumpermanganat für die in dem Weine enthaltene Menge an Gerb- und Farbstoff. — Bezüglich der Bereitung der Lösungen, sowie ihrer Titerstellung siehe Borgmann, Anleitung etc.

Eine annähernde Bestimmung des Gerbstoffs kann auf folgende Weise geschehen. In 10 ccm Wein werden, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freien Säuren neutralisirt; sodann fügt man 1 ccm einer 40proc. Natriumacetatlösung und zuletzt tropfenweise unter Vermeidung eines Ueberschusses 10proc. Eisenchloridlösung hinzu. Ein Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von je 0,05 Proc. Gerbstoff. Die Intensität der Schwärzung kann man mit Lösungen von bekanntem Gerbstoffgehalt, die auf gleiche Weise behandelt werden, vergleichen.

Prüfung auf fremde Farbstoffe. Alle bis jetzt empfohlenen Methoden zur Prüfung auf Pflanzenfarbstoffe sind unsicher, es muss deshalb von einer näheren Beschreibung derselben abgesehen werden [1]). Dagegen liefert die Prüfung auf Theerfarbstoffe zuverlässigere Resultate:

Prüfung auf Fuchsin. 100 ccm Wein werden in einem Mischcylinder mit 5 ccm Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird abgehoben und, nachdem man einen weissen Wollfaden eingehängt hat, in einem Porcellanschälchen verdampft. Bei Gegenwart von Fuchsin wird der Wollfaden roth gefärbt.

Säurefuchsin lässt sich nachweisen, indem man den Wein, ohne ihn mit Ammoniak zu versetzen, mit Aether ausschüttelt und im Uebrigen wie vorhin verfährt.

In dem städtischen Laboratorium von Lyon wird folgende Methode von Bellier zum Nachweis von Fuchsin etc. angewendet: 10 ccm Rothwein werden mit einigen Grammen eines Gemisches von festem Mercuriacetat und calcinirter Magnesia bis zum Sieden erhitzt und filtrirt.

Bei Gegenwart von Fuchsin ist das Filtrat farblos, wird aber durch Essigsäure roth. Ist Roccellin oder Bordeauxroth zugegen, so ist das Filtrat roth und lässt sich der Farbstoff durch Seide oder Wolle aus der Flüssigkeit ausziehen und weiter mit concentrirter Schwefelsäure prüfen.

Prüfung auf Azofarbstoffe. 50 ccm Wein werden zur Verjagung des Alkohols in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade auf $^2/_3$ eingedampft und nach Einhängung einiger Fäden ungebeizter reiner Schafwolle unter Zusatz von etwas Wasser 10 bis 20 Minuten lang gekocht. Bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen eines Azofarbstoffes zeigt sich die Wolle nach dem Auswaschen mit Wasser gefärbt und zwar bei

Ponceau R: hellroth,
Ponceau RR: dunkelroth,
Bordeaux B: bläulich, bordeauxroth,
Bordeaux R: röthlich, bordeauxroth,
Biebricher Scharlach: violettroth.

Die im Trockenschranke getrocknete, so gefärbte Wolle wird mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und zeigen sich alsdann folgende Farbennüancen:

Ponceau R, Ponceau RR } schön und feurig roth,
Bordeaux B, Bordeaux R, Croceïn-Scharlach } tief indigoblau,
Biebricher Scharlach: dunkelgrün.

---

[1]) Siehe eine Zusammenstellung der empfohlenen Methoden in Borgmann's Anleitung etc., S. 107 u. f. sowie Zeitschr. für analyt. Chem. 28, 629.

Echter Rothwein färbt Wolle schmutzig bräunlichroth; diese Farbe geht bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Braun über.

Nachweis von Caramel bei Weissweinen. 10 ccm Wein werden in einem Mischcylinder mit 30 bis 50 ccm Paraldehyd und so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis eine gleichmässige Mischung eingetreten ist. Ist Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. — Bei Süssweinen muss man den so entstandenen Niederschlag wieder in Wasser lösen und ein zweites Mal mit der Alkohol-Paraldehydmischung ausfällen.

Nachweis von Salicylsäure. 100 ccm Wein werden nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure wiederholt mit einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Petroleumäther ausgeschüttelt [1]); letzteres wird verdunstet, und der verbleibende Rückstand mit etwas Wasser und einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Salicylsäure erhält man eine tiefviolette Färbung. — Eine andere Methode ist die folgende: 100 ccm Wein werden mit 10 ccm Bleiessig versetzt; den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, fällt in dem Filtrate das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt nochmals und schüttelt das zweite Filtrat alsdann mit Aether aus, trennt den Aether von der wässerigen Lösung, verdampft denselben unter Zugabe von einigen Tropfen Wasser und prüft mit Eisenchloridlösung. Verdampft man den Aetherauszug in einer vorher tarirten Schale, so lässt sich die vorhandene Salicylsäure auch quantitativ bestimmen.

Prüfung auf Borsäure. In die schwach salzsaure Lösung der Weinasche taucht man ein Streifchen Curcumapapier ein und trocknet dasselbe auf einem Uhrglase im Trockenschranke. Bei Gegenwart von Borsäure ist dasselbe nach dem Trocknen braunroth gefärbt. (Nach neueren Untersuchungen ist Borsäure ein normaler Weinbestandtheil.)

Prüfung auf Gummi und Dextrin. 4 ccm Wein werden mit 10 ccm Alkohol (96 Volumprocent) versetzt. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich auch nach vielen Stunden nicht vollständig. In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flocken, welche sich bald absetzen. — Zur näheren Prüfung wird der Wein zur Syrupdicke eingedampft und unter Umrühren mit 96 procentigem Weingeist versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser wird in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt in einer Druckflasche vier Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung neutralisirt und der gebildete Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Bei nicht mit Gummi oder Dextrin versetzten Weinen erhält man hierbei keine erhebliche Reduction.

---

[1]) Zur schnelleren Abscheidung der Aetherschicht setzt man derselben einige Tropfen absoluten Alkohol hinzu.

Prüfung auf Salpetersäure[1]). Man bereitet sich eine Lösung von 0,01 g Diphenylamin in 100 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure. Zu 2 ccm dieser Lösung bringt man einige Tropfen des ursprünglichen oder des mit reiner Thierkohle entfärbten Weines und beobachtet, ob eine Blaufärbung eintritt. Ist dies der Fall, so enthält der Wein Salpetersäure. In reinen Weinen konnte bis jetzt die Gegenwart von Nitraten nicht nachgewiesen werden, wohl aber in solchen, welche unter Mitverwendung von Brunnenwasser, welches Nitrate enthielt, dargestellt waren. Eine genaue Vorprüfung der Reagentien besonders der Thierkohle und sorgfältiges Ausspülen der Gefässe mit destillirtem Wasser ist unerlässlich. Auf Grund der Salpetersäurereaction allein kann man eine Beanstandung des Weines nicht eintreten lassen.

Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Weine, aufgestellt von der vom Kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Vereinbarung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden[2]).

1) Weine, welche lediglich aus reinem Traubensafte bereitet sind enthalten nur in seltenen Fällen Extractmengen, welche unter 1,5 g in 100 ccm liegen. Kommen extractärmere Weine vor, so sind sie zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extractmengen sich vorfinden.

2) Nach Abzug der „nichtflüchtigen Säuren“ beträgt der Extractrest bei Naturweinen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 g in 100 ccm; nach Abzug der „freien Säuren“ mindestens 1,0 g. Weine, welche geringere Extractreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extractreste enthalten.

3) Ein Wein, der erheblich mehr als 10 Proc. der Extractmenge an Mineralstoffen ergiebt, muss entsprechend mehr Extract enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältniss von 1 Gewichtstheil Mineralstoffe auf 10 Gewichtstheile Extract vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältniss berechtigt aber noch nicht zur Annahme, dass der Wein gefälscht sei.

4) Die Menge der freien Weinsteinsäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als $^1/_6$ der gesammten „nichtflüchtigen Säuren“.

5) Das Verhältniss zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewichtstheilen Weingeist zu 7 Gewthln. Glycerin und 100 Gewthln. Weingeist zu 14 Gewthln. Gly-

---

[1]) Vergleiche Zeitschrift für analyt. Chem. **27**, 184.

[2]) Siehe auch: Borgmann, Anleitung etc. S. 135 ff., sowie Hilger, Vereinbarungen der bayerischen Chemiker, S. 157, 160 ff.

cerin. Bei Weinen, welche ein anderes Verhältniss dieser Substanzen zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist, bezw. Glycerin zu schliessen. — Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Volumprocent) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurtheilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen. — Bei Beurtheilung von Süssweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maassgebend.

6) Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzzahlen nicht anzunehmen. Die Annahme, dass bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

7) Weine, welche weniger als 0,14 g Mineralstoffe in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen.

8) Weine, welche mehr als 0,05 Proc. Kochsalz in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden.

9) Weine, welche mehr als 0,092 g Schwefelsäure (SO_3), entsprechend 0,20 g Kaliumsulfat (K_2SO_4), in 100 ccm enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gyps oder auf andere Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind.

10) Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann der Farbstoff der Rothweine sich in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigten, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

11) Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gährung auftritt, so gestattet dies noch nicht anzunehmen, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a., stattgefunden habe, denn die erste Gährung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder dem Wein kann nachträglich ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.

Weinhefe und **Rohweinstein.** Um einen richtigen Einblick in die Zusammensetzung dieser Producte zu erhalten, muss man nach J. Klein[1]) folgende Analyse zu gleicher Zeit vornehmen:

1. Die Titriranalyse.
2. Die Gesammtweinsäureanalyse.
3. Die Bitartratanalyse.

1. Titriranalyse. Eine genau abgewogene Menge (circa 5 g) des gepulverten weinsäurehaltigen Rohmaterials wird in einer Porcellanschale mit 100 ccm Wasser einige Zeit gekocht und der Schaleninhalt direct mit Normalnatronlauge titrirt. Zur Bestimmung des Endpunktes

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 379.

dient die Tüpfelmethode mit empfindlichem Lackmuspapier. (Mit Phenolphtaleïn als Indicator, wie es der Verf. vorschreibt, erhält man etwas zu hohe Resultate.) Wird diese Methode für sich allein angewendet, so ergiebt sie immer den Gehalt an „saurem weinsauren Kalium" zu hoch, da in den Rohmaterialien noch andere sauer reagirende Substanzen vorhanden sind. Auch werden zuweilen den Rohweinsteinen und den Weinhefen direct sauer reagirende Substanzen in betrügerischer Absicht beigemengt, wie saure schwefelsaure Alkalien, saures oxalsaures Kalium und Alaun, welche nach dieser Methode als Weinstein mit titrirt werden müssen.

2. Gesammtweinsäureanalyse.

a. Nach J. Klein. Von dem zu untersuchenden Material wird so viel abgewogen, dass circa 1,8 bis 2,2 g saures weinsaures Kalium vorhanden sind. Es wird genau neutralisirt (titrirt), mit 3 g Kaliumoxalat versetzt, auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden bis auf ca. 40 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit 5 g Kaliumchlorid und 3 ccm einer 50procentigen Lösung von Citronensäure vermischt und entweder 15 Minuten lang stark gerührt oder über Nacht stehen gelassen. Nach dem Filtriren wäscht man mit einer 10procentigen Kaliumchloridlösung, die vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Weinstein gesättigt worden war, so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrates auf einem breiten Streifen Lackmuspapier dieselbe Röthung hervorbringt wie ein Tropfen der Auswaschflüssigkeit selbst. Darauf wird der Niederschlag sammt Filter vom Trichter genommen, in die Schale gebracht und mit Halbnormal-Kali- oder Natronlauge titrirt.

b. Nach Goldenberg, Geromont & Comp.[1]. Genau 3 g der fein gepulverten Substanz werden in einem kleinen Becherglase mit 30 bis 40 ccm Wasser und 2 bis 2,5 g Kaliumcarbonat versetzt und 10 bis 20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht. Hierdurch wird das Monokaliumtartrat, sowie auch die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in neutrales Kaliumtartrat übergeführt. Das Ganze wird dann in einen 100 ccm fassenden Messcylinder oder Messkolben gebracht, abgekühlt, auf 100 ccm verdünnt, umgeschüttelt und nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrirt. Hierauf dampft man 50 ccm des Filtrates auf circa 10 ccm ein, versetzt zur Bildung von Weinstein mit 2 ccm Eisessig und fügt sodann etwa 100 bis 120 ccm Alkohol (95 Volumprocent) hinzu. Um den Weinstein vollständig abzuscheiden, rührt man einige Zeit lang stark um und filtrirt nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit 95procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in die Schale zurückgebracht und unter Um-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 270.

rühren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, worauf man die Lösung mit $^1/_5$-Normalnatronlauge titrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter nach Multiplication mit 2 ergiebt direct den Procentgehalt der angewendeten Substanz an Weinsteinsäurehydrat [1]).

3. Bitartratanalyse. a. Analyse des effectiven Weinsteins. Man nimmt so viel des zu untersuchenden Materials, dass darin circa 1,8 bis 2,2 g Kaliumbitartrat enthalten sind; eine Titration giebt den nöthigen Anhaltspunkt. Das Abgewogene wird mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers ausgekocht, nach dem Absitzenlassen (3 Minuten genügen meistens) durch ein genetztes Filter decantirt und diese Operation fünfmal ausgeführt. Schliesslich wird der Satz mit heissem Wasser auf das Filter gespült und völlig mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis weder ein Tropfen des Ablaufenden, noch der freie Rand des Filters Lackmuspapier röthet. Das Filtrat wird auf 40 ccm eingedampft und weiter verfahren, wie bei der Gesammtweinsäureanalyse angegeben ist.

Wird von dem Ergebniss der Titriranalyse dasjenige der Bitartratanalyse abgezogen, so erhält man die Zahl des scheinbaren Weinsteins, d. h. die Summe aller anderweitigen sauren Körper in Weinsteinprocenten ausgedrückt.

Wird hingegen von dem Ergebniss der Gesammtweinsäureanalyse dasjenige der Bitartratanalyse abgezogen, so resultirt die Zahl der vorhandenen Procente an trockenem Calciumtartrat, da dieses mit dem Weinstein das gleiche Moleculargewicht besitzt. Daraus lässt sich auf bekannte Weise das krystallisirte Calciumtartrat berechnen.

b. In Frankreich ist die sogenannte Casserolprobe im Handel mit weinsteinigen Materialien häufig maassgebend. Bei Ausführung derselben wird 1 Liter Wasser in einer flachen kupfernen Casserole zum Sieden erhitzt, 50 g des Materials werden eingetragen und 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Kochen lässt man 2 Minuten absitzen und giesst die Lösung durch ein feines Sieb in eine flache Krystallisationsschale. Hierin überlässt man die Lösung 12 Stunden der Ruhe, sammelt darauf die Krystalle auf einem Filter, wäscht mit sehr wenig Wasser nach, trocknet dieselben auf einem Wasserbade und wägt. Das Gewicht der Krystalle mit 2 multiplicirt + 10 giebt die Procente Bitartrat.

---

[1]) Goldenberg, Geromont & Comp. haben diese Methode jetzt dahin modificirt, dass sie die weinsäurehaltigen Rohmaterialien mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausziehen, die Lösung mit einem Ueberschusse von Kaliumcarbonat kochen, eindampfen, mit Essigsäure ansäuern, mit Alkohol fällen und sonst wie oben verfahren (Chemiker-Zeitung 1888, Nr. 24, S. 390).

XVIII.

Bier.

Uebersicht. Von wohlgeleiteten Brauereien und Mälzereien, von den mit der Sorge für das öffentliche Wohl betrauten Behörden und Aufsichtsorganen werden theils zur Beaufsichtigung des Betriebes, theils zum Nachweis etwaiger Fälschung die Rohmaterialien und Producte der Bierfabrikation zur Untersuchung gelangen. Das Wasser, die Gerste und der Hopfen sind auf deren Tauglichkeit zur Mälzerei resp. Biererzeugung zu prüfen, desgleichen bedarf das zum Pichen der Bierfässer zu verwendende Pech sorgfältiger Prüfung. Unter den Erzeugnissen hat sich die Aufmerksamkeit zunächst auf das zum Maischen zu verwendende Malz, dann auf die Würze und das fertige Bier zu richten. Als Nebenerzeugnisse sind zu betrachten die Treber und die Hefe.

Für den Brautechniker ist das wichtigste Instrument, dessen sich auch der Zymoanalytiker zur Orientirung im technischen Betrieb mit Vortheil bedienen kann, das Saccharometer, ein Gewichtsprocentaräometer, dessen Scala angiebt, wie viel Gewichtstheile trockenen Extractes eine Würze oder ein Malzaufguss oder ein Bier enthält. — Balling hat gefunden, dass die Dichte einer Flüssigkeit nicht verschieden ist, ob in derselben ein gewisses Quantum trockenen Rohrzuckers oder dasselbe Quantum trockener Würze oder Bierextract aufgelöst wird. Diese Behauptung ist allerdings nicht ganz zutreffend. Balling construirte das Saccharometer für reine Rohrzuckerlösungen und dieses Balling'sche Saccharometer ist das in der Praxis am häufigsten angewendete. Nach demselben enthält eine Würze mit dem specifischen Gewichte von 1,0614 bei + 17,5° C. 15 Proc. Extract, d. h. in 100 Gewichtstheilen der Würze 15 Gewichtstheile Extracttrockensubstanz. Ausserdem ist noch gebräuchlich das Saccharometer von Kaiser, welches dem Balling'schen gleich sein soll, in Wirklichkeit aber sehr verschieden davon ist und eine ganz willkürliche Scala zu besitzen

scheint. In England bedient man sich des Long'schen Saccharometers, dessen Scala angiebt, wie viel englische Pfunde ein Barrel [1]) Würze oder Bier mehr wiegt als ein Barrel Wasser von 50° F. 11 Proc. nach Balling sind gleich 16 Pfund Long. (Steinheil's Saccharometer oder die optische Bierwage ist eine Art Polarisationsapparat zur Bieruntersuchung, aber wenig verbreitet.) Die optisch-aräometrische Bieranalyse von Prof. Dr. H. Schwarz in Graz [2]) ist auf der Anwendung des Refractometers basirt.

Rohstoff. Die Rohmaterialien der Bierfabrikation sind: Wasser, Hopfen, Gerste (Weizen) und ein wichtiger Hülfsstoff: das Brauerpech.

Wasser. Im Allgemeinen nimmt man an, dass ein für sonstige industrielle Zwecke und als Trinkwasser geeignetes Wasser auch zum Brauen und Mälzen tauglich sei. So zutreffend diese Annahme gewöhnlich ist, bedarf sie jedoch einiger Modificirung, welche vornehmlich dahin geht, dass ein hartes Wasser weder zum Trinken noch zu den meisten technischen Verwendungen gewünscht wird, während es erfahrungsgemäss dem Brauer — wenn es sonst rein ist — gute Dienste leistet. Kochsalzhaltiges und sonst reines Wasser eignet sich zum Brauen ganz wohl u. s. w. Vor Allem ist ein Brauwasser auf vorhandene organisirte Elemente zu untersuchen. Bacterien können, wenn sie durch das Wasser in die Mälzerei und Brauerei eingeführt werden, grossen Schaden anrichten. Plattenculturen auf geeigneter Nährgelatine, in welcher von einem fraglichen Wasser oder dessen Absatz ausgesäet worden ist, werden bald Aufschluss über die vorhandenen niederen Organismen geben.

Die chemische Untersuchung des Brauwassers wird nach den bekannten analytischen Methoden qualitativ und quantitativ ausgeführt.

Organische Stoffe, besonders in Zersetzung befindliche stickstoffhaltige organische Stoffe, sollen in Wasser für Mälzungs- und Brauzwecke nicht enthalten sein; es ist demnach die Grenze für organische Substanz bei Beurtheilung eines Brauwassers enge zu ziehen. Nach der Kaliumpermanganatmethode dürfen zur Oxydation der organischen Substanz in 100000 Thln. Wasser nicht mehr als 0,2 Thle. Sauerstoff verbraucht werden.

Grössere Mengen von Chlor oder von Salpetersäure, an Alkalien gebunden (nicht aber beide gleichzeitig), sind bei einem Brauwasser nicht zu beanstanden, wenn sonstige Verunreinigungen fehlen, dagegen sind andere Chlorverbindungen, wie Chlorcalcium und Chlormagnesium, mehr oder weniger nachtheilig. Finden sich gleichzeitig grössere Mengen organische Substanzen, Ammoniak u. s. w. vor, so ist das Wasser zu verwerfen.

---

[1]) 1 Barrel = 36 Gallons = 163,44 l; 1 Pfund (Pound) = 453,59 g.

[2]) Dingl. polyt. Journ. **266**, 230.

Salpetrigsäure, Ammoniak und grössere Mengen von Eisen sind wenig vortheilhaft für ein Brauwasser.

An der Hand dieser kurzen Andeutungen wird man im Stande sein, nach den Resultaten der Analysen über die Verwendbarkeit eines Wassers für Mälzungs- und Brauzwecke zu entscheiden. Im Zweifelfalle wird man gut thun, einen vergleichenden Weichversuch resp. Mälzungsversuch mit einem bewährten Wasser vorzunehmen, oder das betreffende Wasser zu einem Maischversuche zu verwenden. Einseitige Versuche mit Lösungen einzelner gefundener Verbindungen in dem im Wasser gefundenen Verhältnisse sind von keinem oder sehr geringem Werthe, weil Salze in Gemengen eine ganz andere Wirkung haben können wie da, wo ein Salz allein in Lösung ist.

Der vielfach, sogar in berufenen Kreisen, herrschenden Ansicht, dass ein Wasser von nicht genügender Reinheit zum Weichen der Gerste und zum Brauen immerhin für die Reinigung der Fässer oder gar als Kühlwasser verwendet werden könne, weil es ja als letzteres nicht direct mit dem Biere in Berührung käme, muss mit aller Entschiedenheit entgegengetreten werden. Ein unreines Wasser, insbesondere ein solches, welches schädliche Pilze enthält, kann beim Waschen der Fässer den Keim des Verderbens in das Bier bringen, mit welchem die Fässer gefüllt werden. Ferner kommt es häufig vor, dass durch Undichtigkeiten der Apparate Kühlwasser auch ins Bier gelangt; eine Unreinheit würde in diesem Falle niemals ohne Folgen für das Bier bleiben.

Hopfen. *Allgemeines.* Nach dem Verfahren von Haberlandt[1]) werden 10 bis 20 g Hopfen über einem Siebe zerzupft und die einzelnen Theile: Hopfenmehl, Deckblätter, Früchte, Fruchtspindeln und Stiele, gewogen. Der feuchte Hopfen lässt sich auf diese Weise nicht untersuchen, weil das Lupulin das Sieb verschmiert; ausserdem ist es sehr schwer, durch Austrocknen den richtigen Grad von Trockenheit zu erreichen, bei welchem das Lupulin abstäubt, ohne dass die Deckschuppen pulvern. Mit einiger Sorgfalt werden jedoch nach diesem Verfahren ganz brauchbare Resultate erzielt. Ein Hopfen muss einen hohen Gehalt an Hopfenmehl (Lupulin) und verschwindend wenig Früchte zeigen, wenn derselbe als guter Brauhopfen geeignet werden soll. Das Lupulin muss schön gelb, und darf nicht braun und schmierig sein. Letztere Eigenschaft lässt auf zu lange Lagerzeit schliessen.

Gehaltsermittelung. Das Verfahren der Werthbestimmung eines Hopfens nach E. Weiss aus der Quantität des sich ergebenden Alkohol- oder Aetherextractes[2]) — beide in den gewöhnlichen Extractionsapparaten ausgeführt — möchte wohl Berücksichtigung verdienen, wenn es auch bis jetzt trotz wiederholter Empfehlung nicht durchzudringen

---

[1]) Wiener landwirthschaftliche Zeitung 1875, Nr. 48.

[2]) Dr. E. Weiss, Der Hopfen, 1878, 122.

vermochte. Zetterlund[1]) bediente sich dieser Methode zur Untersuchung schwedischer Hopfen. Prior[2]) erachtet die Extraction des Hopfens mit Alkohol in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparat für hinreichend zur Gehaltsermittelung. Nach Prior löst sich alles Harz in Alkohol, während ein Theil des Harzes in Aether unlöslich sein soll. Nach seinen Untersuchungen schwankt der Alkoholextract zwischen 23,54 und 28,08 Proc.; ein Hopfen, welcher nur 23,54 Proc. Extract giebt, wäre demnach zu den geringeren Sorten zu zählen, während ein sehr guter Hopfen die Zahl 28,04 erreichen oder vielmehr übertreffen soll. Weiss hat (l. c.) noch höhere Extractwerthe angeführt; Prior dürfte die Bestimmungen mit überhaupt extractärmeren Sorten ausgeführt haben. Andere vorgeschlagene Methoden zur Untersuchung und Werthbestimmung des Hopfens, wie z. B. die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes[3]) im Wasserextract, haben bis jetzt höchst widersprechende Resultate gegeben, so dass deren Anwendung wenig empfohlen werden kann. Hinsichtlich der Gerbstoffbestimmung möchten wir darauf aufmerksam machen, dass die Gerbsäuren des Hopfens sich gegen die bekannten Reagentien auf Gerbsäure ganz anders verhalten, und daher die vielen Methoden der Gerbstoffbestimmung (von Löwenthal, Neubauer, Wagner u. s. w.) bisher keine exacten Resultate in ihrer Anwendung auf Hopfenauszüge ergeben haben.

Prüfung auf Schwefelung[4]). Zur Entscheidung der Frage, ob ein Hopfen geschwefelt ist, wird eine geringe Menge (jedoch nicht unter 10 g) $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Wasser digerirt; die abgezogene und filtrirte Flüssigkeit wird in einem Kölbchen mit reinem Zink und Salzsäure (von letzterer nur so viel, dass eine ganz schwache Gasentwickelung stattfindet) versetzt; in den Hals des Kölbchens klemmt man mittelst eines lose schliessenden Korkes einen befeuchteten Bleipapierstreifen[5]) ein. Färbt sich derselbe bräunlich oder schwarz, so war der Hopfen geschwefelt. Zwar entwickelt jeder Hopfen nach längerem Stehen des wässerigen Auszuges mit Wasserstoff in statu nascendi Schwefelwasserstoffgas, was demnach leicht zu Täuschungen führen kann. Geschwefelter Hopfen lässt aber schon nach wenigen Minuten (10 bis 20 Minuten) Schwefelwasserstoff erkennen. Bleibt die Reaction länger als eine halbe Stunde aus, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass Schwefeldioxyd nicht vorhanden war. Es soll noch besonders hervorgehoben werden,

---

[1]) Zetterlund, Untersuchung verschiedener in Schweden cultivirter Hopfen der Ernte 1879. Allgemeine Hopfenzeitung, 20, 610 bis 617.

[2]) E. Prior, Die Wirksamkeit der einzelnen Hopfenbestandtheile. Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1883.

[3]) A. Ott, Beiträge zur Untersuchung des Hopfens. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, III. Jahrgang, 1880, S. 201.

[4]) L. Aubry, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1883, S. 145.

[5]) Durch Befeuchten mit stark verdünnter Natriumhydroxydlösung wird Bleipapier bedeutend empfindlicher.

dass man die Probe zur Vornahme der Prüfung nicht zu klein (nicht unter 10 g) wähle, weil geschwefelte und ungeschwefelte Hopfen gemischt in den Handel kommen, und weil bei der Untersuchung nur weniger Dolden eine Schwefelung leicht übersehen werden kann. Handelt es sich um quantitative Bestimmung der Schwefligsäure, so hat man gleichfalls 10 g anzuwenden, die mit 200 ccm Wasser übergossen werden. Von dem Extracte verwendet man 100 ccm, in denen die Bestimmung der Schwefligsäure, wie unter „Erzeugniss" angegeben ist, ausgeführt wird. Bei diesem Verfahren erhält man immer etwas niedrigere Resultate, weil ein Theil des Schwefeldioxyds hartnäckig zurückgehalten wird. Besser ist es, den ganzen Hopfen im Wasserdampfstrome zu destilliren und das Destillat in Bromwasser oder Jodlösung einzuleiten.

Gerste. *Uebersicht.* Bevor von der näheren Untersuchung der Gerste gesprochen wird, ist es nöthig, darauf hinzuweisen, dass eine solche nur dann Werth hat, wenn sie sich auf eine Durchschnittsprobe einer Gerstensorte erstreckt. In der Regel wird aber keine Durchschnittsprobe, sondern eine Hand voll Gerste aus irgend einem Sacke oder von irgend einer Stelle des Gerstenhaufens entnommen und zur Prüfung verwendet. Dieses Verfahren ist verwerflich und kann wegen der Ungleichheit des Haufens zu unrichtigen Resultaten führen. Die Gerste muss deshalb vor der Probenahme durch öfteres Um- und Aufschaufeln sorgfältig gemischt werden; darauf nimmt man an zehn oder mehreren verschiedenen Stellen ein gleiches kleines Volumen, vereinigt dieselben in einem Gefässe, mischt sie und entnimmt von dieser Mischung eine Probe zur Untersuchung, und zwar wieder regelrecht eine Durchschnittsprobe von mehreren Stellen der gleichmässig ausgebreiteten Partie.

Die Untersuchung der Gerste erstreckt sich für Zwecke der Brauerei häufig nur auf Ermittelung der Schwere, des Wassergehaltes, der Keimfähigkeit, der Mehligkeit, der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Stärkemehls und der Phosphorsäure beziehungsweise der Asche. Die Kenntniss des Rohfaser- und Fettgehaltes ist für die Verwendung der Gerste in der Brauerei belanglos.

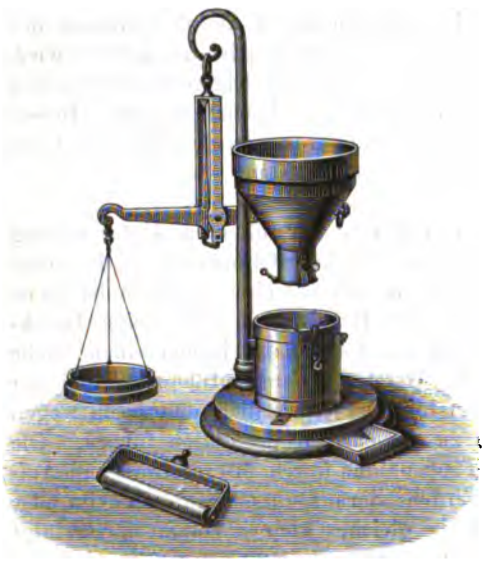
Die Schwere der Gerste. Diese kann auf zweierlei Weise bestimmt werden: a) durch das Volumen- oder Hohlmaassgewicht, b) durch die Dichte (spec. Gewicht). Die Bestimmung des ersteren geschieht mittelst gewöhnlicher oder auch besonders construirter Getreidewagen [1]). Diese sind automatisch, d. h. so eingerichtet, dass sie durch einen Federdruck ein bestimmtes Volumen Gerste aus einem Gefäss auf die Wage, oder ein zum Wägen geeignetes Reservoir von genau $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter entleert. Dadurch wird gleichmässiges Einfüllen erzielt, was beim gewöhnlichen Einschütten in das Messgefäss nicht erreicht wird. Aus

[1]) Getreidewage der Normal-Aichungscommission in Berlin.

dem Gewicht eines kleinen Volumens berechnet sich das Hectolitergewicht der Gerste (s. Fig. 79).

Die genaue Bestimmung der Dichte, welche übrigens für die Qualitätsbeurtheilung der Körner bezüglich ihres Gehaltes an werthbildenden Stoffen nicht benutzt werden kann, ist nur mit Hülfe des schwierig zu handhabenden Volumenometers möglich. Annähernd kann das specifische Gewicht jedoch ermittelt werden, indem man die Körner in Petroleum bringt, und das Gewicht der durch dieselben verdrängten Flüssigkeitsmenge bestimmt. Ein Fläschchen von dem Gewicht g, 50 g Wasser fassend, wird mit Petroleum gefüllt und gewogen. Das Gesammtgewicht sei G. Hierauf bringt man in das zum Theil mit Petroleum gefüllte Fläschchen eine gewogene Menge (M) Gerste, schüttelt zur Entfernung der Luftblasen, füllt mit Petroleum wieder bis zur Marke und wägt. Das jetzige Gesammtgewicht sei P. Das specifische Gewicht (S) der Gerste ergiebt sich alsdann aus der Formel

Fig. 79.



$$S = \frac{0{,}02\, M(G - g)}{M - (P - G)}.$$

Wassergehalt. Die Kenntniss desselben ist beim Einkauf einer Gerste nach Gewicht besonders wichtig. Der Wassergehalt erweist sich beim Lagern in geschlossenen Räumen (Silos) von tiefer gehendem Einfluss, weil bei höherem Wassergehalt (über 10 bis 12 Proc.) chemische und physiologische Veränderungen im Gerstenkorn — im fortschreitenden Zusammenhange mit der Dauer der Lagerung — vor sich gehen, deren Auftreten den Rohstoff zur Erzeugung guten Braumalzes unbrauchbar macht (Dumpfigwerden, Auswachsen). Die Wasserbestimmung geschieht wie unter „Malz“ angegeben worden ist.

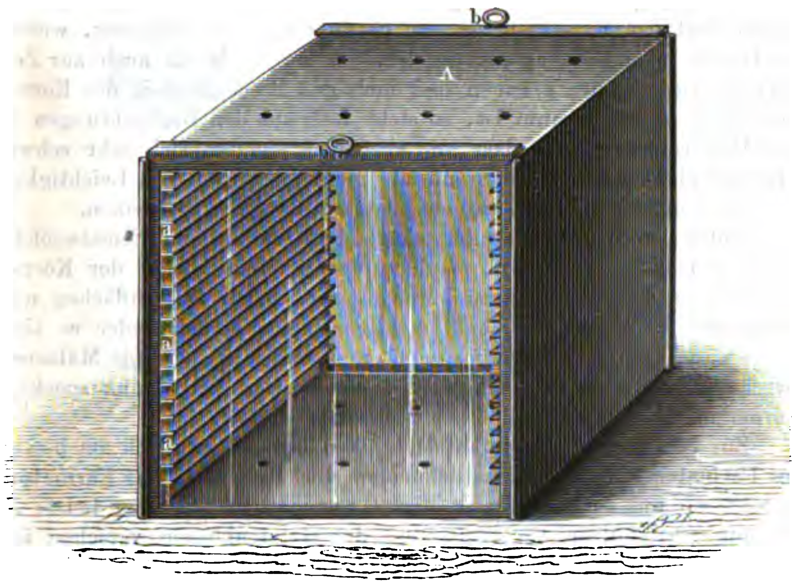
Keimfähigkeit[1]. Zur Bestimmung der Keimfähigkeit hat man eine grosse Anzahl mehr oder weniger complicirter Apparate construirt, welche sämmtlich durch folgende einfache Vorrichtung ersetzt werden

[1] Vergl. L. Aubry, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1885, S. 77.

können. Dieselbe, welche keineswegs Anspruch auf die Bezeichnung Keimapparat macht, besteht aus einem würfelförmigen Keimkästchen, welches mit etagenförmig über einander angeordneten Glasplatten versehen ist, und lediglich zur Aufnahme einer Anzahl Keimungsproben dient. Zur Ausführung des Keimungsversuches verfährt man am besten folgendermaassen:

Zweimal je 500 Körner werden, nachdem die Probe sorgfältig gemischt ist, abgezählt und gesondert in ein Trinkglas gefüllt, in welchem man sie mit weichem Wasser (Regenwasser ist am besten), bis dasselbe ungefähr drei Finger hoch über der Gerste steht, überschüttet. Während der nun sechs Stunden dauernden Vorquellung ist es nothwendig, dass

Fig. 80.



die ganze Gerste öfters aufgerührt wird. Nach sechs Stunden giesst man das Wasser ab, und breitet jede Probe auf einem Blatt gleichmässig befeuchteten Fliesspapiers, das doppelt so gross, wie die Glastafel ist, aus, und hüllt jede Probe mit der anderen Hälfte Papier ein. Ebenso verfährt man mit der zweiten Probe und schiebt die Tafeln in das Kästchen (s. Fig. 80). Der Apparat wird dann an einem mässig warmen Ort (Zimmertemperatur circa 17,5° C.) aufgestellt. Täglich zweimal ist der Feuchtigkeitsgrad des Fliesspapiers zu controliren; letzteres muss eventuell wiederholt mit Wasser bespritzt werden. Von Zeit zu Zeit werden dann die gekeimten Körner ausgesucht, gezählt und entfernt; auf diese Weise wird der Procentsatz der keimfähigen Gerstenkörner ermittelt.

Gerade die Bestimmung der Keimfähigkeit ist sehr werthvoll für die Mälzerei, weil schlecht keimende Gerste selten ein brauchbares Malz giebt. Man vergesse aber nicht, dass die Keimfähigkeit ein und derselben Gerste sich beim Lagern ändert, und eine frisch schlecht keimende Gerste später sehr gut keimen, d. h. wenig ungekeimte Körner hinterlassen kann.

Gute Braugerste darf nur einen geringen Theil nicht keimfähiger Körner zurücklassen, der 5 Proc. nicht überschreiten soll. Eine Gerste mit nur keimfähigen Körnern ist selten zu finden, dann aber sehr zu schätzen. Gersten mit 10 Procent und darüber nicht auskeimenden Körnern sind ganz schlecht und erfordern im Mälzereibetriebe die grösste Vorsicht.

Prüfung auf Mehligkeit[1]. Die mehlige oder glasige Beschaffenheit der Malzgerste ist von Einfluss auf die Auflösung, welche die Gerste beim Mälzungsprocess erhalten muss. Wenn auch zur Zeit über die Ursache der glasigen und mehligen Beschaffenheit des Kornes so gut wie nichts bekannt ist, so steht doch aus den Beobachtungen in der Mälzereipraxis fest, dass alle speckigen Gersten sich sehr schwer oder gar nicht auflösen, während die mehligen Sorten mit Leichtigkeit einer vollkommenen Auflösung entgegen geführt werden können.

Unter den diversen Braugersten giebt es thatsächlich niemals solche mit nur mehligen Körnern, sondern eine gewisse Anzahl der Körner zeigt immer mindestens etwas hornartig aussehende Schnittflächen und solche mit halb horniger, halb mehliger Beschaffenheit, oder es sind einige ganz hornige Körner darunter, und man muss sich für Mälzereizwecke überzeugen, ob nicht zu viele solche halb oder ganz speckige Körner in einer käuflichen Gerste vorhanden sind.

Zur Prüfung der Gerste auf Mehligkeit bedient man sich am besten des Farinatoms oder Gerstenabschneiders von Printz. Das Farinatom besteht, wie aus der Abbildung (Fig. 81) ersichtlich, aus einer Leiste *A*, die mit Vertiefungen zur Aufnahme der Gerstenkörner versehen ist. Die Metallplatte hat drei rinnenförmige Einschnitte, wodurch vier erhabene Leisten entstehen, in welchen je 25 die Form eines halben Gerstenkornes besitzende Vertiefungen enthalten sind. Ein keilförmiges, an einem Halter in Scharnier bewegliches Messer *C*, durch das auf der Unterseite eine Schraube etwas hindurchgeht, die dem Messer in der Mittelfläche der Leiste Führung giebt, und ein kleiner Fülltrichter *B* vervollständigen den ganzen Apparat. Die Handhabung desselben ist höchst einfach. Durch den Trichter, den man immer auf eine Oeffnung stellt, wie es die Figur veranschaulicht, lässt man ein Gerstenkorn hineingleiten und fährt so fort, bis alle Oeffnungen mit Gerste beschickt sind; alsdann fängt man mit dem Messer bei dem kleinen Ansatze an dem Ende der Leiste, der zur Herstellung einer schwachen Neigung der Platte dient,

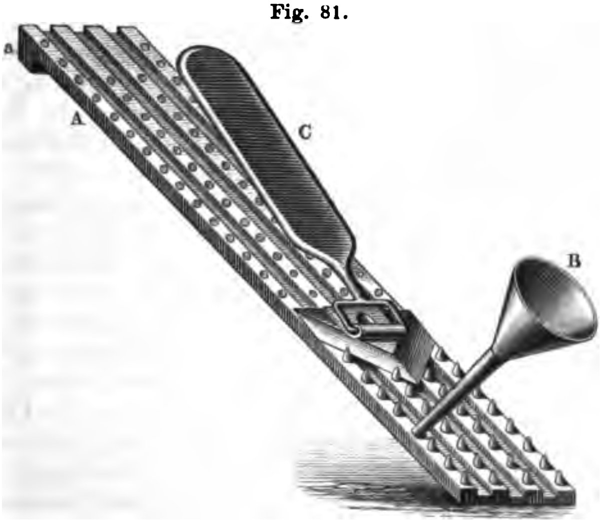
---

[1] L. Aubry, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1885, S. 81.

zu schneiden an. Hierbei ist wesentlich, dass das Messer immer gut aufliegt. In wenigen Minuten ist die ganze Operation geschehen, und da man gerade 100 Korneshälften vor sich hat, braucht man nur die mehligen, halb- und ganzglasigen Flächen abzuzählen, um dieselben in Procenten der Gerste zu erhalten. Man wiederholt den Versuch viermal und nimmt aus diesen Resultaten das Mittel.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile. Diese können nach der Will-Varrentrapp'schen Methode bestimmt werden, wozu 2 bis 3 g unverletzte Gerstenkörner abgewogen, etwas getrocknet und dann mit Natronkalk aufs Feinste zerrieben werden. Es ist darauf zu achten, dass die Gerstenhülsentheile leicht aus der Reibschale springen. Bei der Probenahme berücksichtige man die verschiedene Grösse der Gerstenkörner und suche eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erhalten,

Fig. 81.



indem man bedenke, dass die grösseren Körner ärmer an stickstoffhaltigen Bestandtheilen sind als die kleineren.

Zweckmässiger und bequemer ist es, die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Kjeldahl mit den Modificationen von Willfarth und Ulsch [1]) vorzunehmen.

Zur Ausführung dieser Methode werden 1 bis 2 g gröblich zerkleinerte Gerste in einem Rundkölbchen mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure, die im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid gelöst enthält, ferner mit circa 0,1 g Kupferoxyd und einem Tropfen verdünnter Platinchloridlösung versetzt. Nach vorsichtigem Anwärmen — bis die Hauptentwickelung der Schwefligsäure beendet ist — erhitzt man zum Kochen.

---

1) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1886, S. 81.

Es resultirt bald eine völlig wasserklare Flüssigkeit, die allen Stickstoff als Ammonsulfat enthält. Letzteres wird in bekannter Weise in einem zweckentsprechenden Destillirapparate zersetzt und das übergehende Ammoniak in einem Ueberschuss von titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Zum Zurücktitriren der Schwefelsäure bedient man sich zweckmässig einer $^1/_5$-Normalalkalilösung. — Den gefundenen Stickstoffwerth pflegt man durch Multiplication mit 6,25 auf Proteïn umzurechnen.

Stärkegehalt. Diesen findet man nach der Verzuckerung der Stärke aus der gewonnenen Menge Dextrose. Empfehlenswerth ist die

Methode von Märcker, nach welcher die Stärke durch die Behandlung mit Wasser unter erhöhtem Drucke, sowie mit etwas Malzauszug in Lösung gebracht, durch Filtriren von den ungelösten Antheilen getrennt und mit Salzsäure verzuckert wird. Die Ausführung der Methode [1]) gestaltet sich folgendermaassen:

3 g der zur Analyse vorbereiteten, sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäss durch 20 Minuten langes Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzextract (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt, und 20 Minuten lang zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbade bei 70° C. gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm einprocentige Weinsäure hinzu, bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf drei Atmosphären. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70° C. warme Wasserbad, und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzextract; nach 20 Minuten ist nunmehr alles Stärkemehl mit Sicherheit gelöst; man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen 250 ccm-Kolben, füllt auf, filtrirt nach etwa $^1/_4$ Stunde ab, und invertirt 200 ccm des Filtrats mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht. Nach zweistündigem Kochen ist diese Operation beendet und man bringt die invertirte Flüssigkeit in eine 500 ccm-Flasche, neutralisirt mit Kalium- oder Natriumhydroxyd und verwendet von dieser Flüssigkeit 50 ccm zur Reduction der Fehling'schen Lösung. Diese 50 ccm entsprechen 0,24 g Substanz; die in den zugesetzten 10 ccm Malzextract enthaltene Zuckermenge ist zu berücksichtigen. Statt des Dampftopfes, dessen Einrichtung aus nebenstehender Figur 82 ohne Weiteres verständlich ist, kann man sich auch der Druckflaschen bedienen, wobei man die Erhitzung in einem zweckentsprechenden Oel- oder Paraffinbad vornimmt.

Diese Methode erfordert zwar weniger Zeit, aber bei Weitem mehr Aufsicht als die ältere Methode, nach welcher die Lösung des Stärkemehls ausschliesslich durch Wasser von 150° C. erfolgt. Es wurde gegen die letztere Methode eingewendet, dass sie zu hohe Zahlen liefere, da durch die langandauernde Erhitzung auch andere Kohlehydrate gelöst

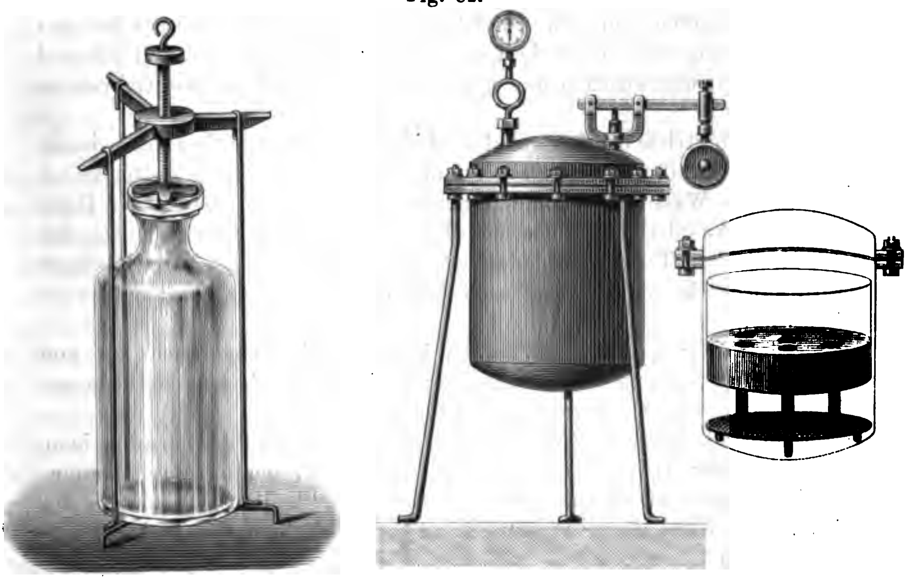
---

[1]) Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, 4. Aufl., 1886, S. 94.

und durch die nachfolgende Invertirung in Zucker verwandelt würden. Dieser Einwand ist vollkommen richtig bei Substanzen, die reich an solchen nichtstärkeartigen Kohlehydraten (z. B. Pectinstoffe), und arm an Stärke sind; bei der Gerste aber ist nach unseren Erfahrungen die ältere Methode völlig brauchbar und liefert so zufriedenstellende Zahlen, wie bei der Stärkebestimmung überhaupt zu erwarten sind. Es soll deshalb auch diese einfachere Methode, deren wir uns zur Zeit ausschliesslich bedienen, angeführt werden.

Aeltere Methode. Nach dieser werden 3 g der fein gepulverten Substanz mit circa 75 ccm Wasser drei Stunden lang einem Drucke von $3^1/_2$ Atmosphären (135 bis 140° C.) ausgesetzt. Bedient man sich des

Fig. 82.



Dampftopfes, so nimmt man die Fläschchen heraus, sobald kein Ueberdruck im Dampftopf mehr vorhanden ist. Bei Anwendung der Druckfläschchen hat man mit äusserster Vorsicht die Verschlussschraube zu lüften. Man filtrirt dann möglichst heiss durch ein Filtrirröhrchen, welches man mit etwas Glaswolle und darauf mit einer Schicht ungefärbter Glasperlen, deren grösster Durchmesser 2 mm beträgt, beschickt hat, in den Invertirungskolben, wäscht mit heissem Wasser nach, bis das Filtrat nach Zusatz von 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 200 ccm beträgt, setzt auf den Invertirungskolben (Erlenmeyer'sche Kolben; sehr geeignet hierzu sind die grünen Medicinflaschen von 250 bis 300 g Inhalt) ein Rückflussrohr und erhitzt zur Ueberführung der gelösten Stärke drei Stunden im kochenden Wasserbad.

Nach Ablauf dieser Zeit neutralisirt man mit Natriumhydroxyd, wobei ein geringer Ueberschuss an Säure bestehen darf, jede alkalische Reaction aber zu vermeiden ist, füllt zu 500 ccm auf und verwendet 25 ccm zur Zuckerbestimmung. Letztere wird am besten gewichtsanalytisch nach Allihn ausgeführt.

25 ccm Dextroselösung werden zu 60 ccm Fehling'scher Lösung und 60 ccm Wasser (zweckmässig in einer tiefen Porcellanschale) gegeben, es wird zwei Minuten gekocht und das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer kräftig wirkenden Saugpumpe durch ein Asbeströhrchen filtrirt. Auf die Beschickung des Röhrchens ist, wenn die Filtration schnell verlaufen soll, Sorgfalt zu verwenden.

Zweckmässig bringt man sowohl in die Kugel wie in das Röhrchen etwas Glaswolle, und erst auf letztere den Asbest, der kurzfaserig und spröde beschaffen sein soll. Nachdem das Röhrchen mit heisser Natronlauge, Salpetersäure, wiederholt mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet wurde, ist es zum Gebrauche fertig.

Das abfiltrirte Kupferoxydul wird nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mit Alkohol und Aether und nach dem Trocknen an der freien Flamme im Wasserstoffstrome unter Anwendung nicht zu starker Hitze reducirt. Aus der Menge des metallischen Kupfers ergiebt sich nach der Allihn'schen Tabelle die entsprechende Dextrosemenge. Die Dextrose wird auf Stärke umgerechnet nach dem Verhältniss Dextrose: Stärke = 100 : 90.

Statt der gewichtsanalytischen kann zweckmässig auch die von Kruis[1]) angegebene Modification der Reischauer'schen Methode zur Bestimmung des Stärkezuckers angewendet werden.

Kruis liess für die Zwecke der Zuckerbestimmung Pipetten anfertigen, deren unterer Theil 1, 2, 3, 4 oder 5 ccm fasst, deren röhrenförmiger Theil einen in Hundertstel Cubikcentimeter getheilten Cubikcentimeter fasst. Mit Hülfe dieser Pipetten kann jede beliebige Menge der Fehling'schen Lösung, welche zwischen 0 bis 6 ccm liegt, bis auf 0,01 ccm event. 0,005 ccm abgemessen werden, wobei die abgemessene von der abgelesenen Menge bei richtigem Verfahren höchstens um 0,002 ccm verschieden sein wird. — Zur Ausführung der Bestimmung wird folgendermaassen verfahren:

In sechs, in einem Reischauer'schen Stern mit federnden Klemmen befindlichen Proberöhrchen von ungefähr 2 cm innerer Weite wird der Reihe nach eine je nach dem muthmaasslichen Zuckergehalte um 1 oder 0,5 ccm (oder mehr oder weniger) abweichende Menge frisch bereiteter Fehling'scher Lösung abgemessen und hierauf in jede Eprouvette noch 5 ccm der fraglichen Zuckerlösung hinzugegeben. Das Abmessen geschieht derart, dass man die Spitze der senkrecht gestellten Pipette an

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1885, S. 84.

die innere Wand des etwas geneigten Probirrohrs anlehnt, und nun durch ein sehr schwaches Lüften des die Pipette abschliessenden Zeigefingers den Inhalt derselben langsam und gleichmässig ausfliessen lässt, dass eine Entleerung der vollen Pipette ungefähr 25 bis 30 Secunden in Anspruch nimmt; man erkennt, ob die Flüssigkeit aus der Pipette richtig abgelassen ist, daran, dass der Tropfen, welcher die Pipette nach dem Abmessen und vollkommenen Abschluss mit dem Zeigefinger von der Spitze bis zur untersten Marke erfüllt, sich auch nach mehreren Minuten nicht vergrössert. Nach sorgfältigem Mischen der Fehling'schen und der Zuckerlösung taucht man den Stern mit den Röhrchen in kochendes Wasser, das man 20 Minuten im Kochen erhält und wobei man nur in den letzten 4 bis 5 Minuten das Kochen etwas mässigt. Das Kupferoxydul hat sich nach Ablauf dieser Zeit vollkommen zu Boden gesetzt, und die Farbe der überstehenden Lösung lässt deutlich erkennen — besonders, wenn die Probirröhren auf eine rein weisse Unterlage gestellt werden —, wo noch Fehling'sche Lösung vorhanden, und wo alles Kupferoxyd zu Oxydul reducirt ist. Man ermittelt auf diese Weise leicht die Menge Fehling'scher Lösung, welche von der vorhandenen Zuckermenge reducirt wird und damit zugleich den gesuchten Zuckergehalt der Lösung. Kruis hat für die Zwecke seiner Zuckerbestimmung das Reductionsvermögen der Dextrose gegen Fehling'sche Lösung genau bestimmt, und die erhaltenen Werthe zu einer Tabelle (S. 393) zusammengestellt. Dieselbe enthält drei Columnen. In der Columne a sind alle Mengen Fehling'scher Lösung verzeichnet von 6 bis 1 ccm, und zwar von Hundertstel zu Hundertstel Cubikcentimeter. Die Columne b enthält die zugehörigen Dextrosewerthe. Die Zahlen in c bedeuten, wenn ihnen 0,0 vorgesetzt wird, Gramm Dextrose in den fünf zur Bestimmung verwendeten Cubikcentimetern der Zuckerlösung; diese Zahlen sind durch Multiplication der zugehörigen Zahlen von a und b festgestellt worden.

Die Asche. Die Veraschung nimmt man durch langsames Verkohlen und Glühen von 2 bis 4 g Gerstenschrot im Platinschälchen vor. Man bedient sich zur Einäscherung mit Vortheil der Flammenzertheiler (sogenannte Pilzaufsätze) von Desaga. Sobald die Verkohlung beendet, legt man einen Deckel auf die Schale und verascht bei kaum merklicher Rothgluth. Man erhält so eine weisse Asche, welche ohne Weiteres zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode verwendet werden kann. Will man die Phosphorsäure nach der Uranmethode bestimmen, so hat man die Asche mit Salzsäure zu übergiessen, und den Ueberschuss der Säure behufs Ueberführung vorhandener Metaphosphate in Orthophosphate abzudampfen. Bei Anwendung der Molybdänmethode ist die letztere Operation unnöthig, da schon bei der Behandlung mit der stark salpetersauren Molybdänlösung die Metaphosphate in Orthophosphate übergeführt werden und die gesammte Menge der Phosphorsäure gefällt wird. Bei unvorsichtigem Veraschen unter Anwendung sehr hoher Temperatur

kann bei Anwesenheit saurer Phosphate eine Reduction der Phosphorsäure zu Phosphor stattfinden und so ein zu niedriger Phosphorsäuregehalt gefunden werden. Man kann diesem Uebelstande begegnen, indem man nach Strecker[1]) die Veraschung unter Zusatz von Aetzbaryt vornimmt. — Bei vorsichtiger Veraschung lässt sich indessen, wie bereits erwähnt, die reine Asche unbedenklich zur Phosphorsäurebestimmung verwenden.

Das Fett. Ungefähr 5 g der fein gemahlenen Gerste werden im Soxhlet'schen[2]) Extractionsapparat vier bis sechs Stunden mit Aether ausgezogen.

Brauerpech. Dieser Hülfsrohstoff kann entweder das durch entsprechendes Aussieden von den flüchtigen Oelen (Terpentin) befreite Harz von Kiefern, Fichten und Tannen sein, oder ein durch verschiedene Zusätze für die Verwendung zum Auskleiden der Fässer hergestelltes Erzeugniss, welches mehr oder weniger seinem Zwecke entspricht. Für Pechmischungen bildet häufig Colophonium den Ausgangspunkt, welches mit Fetten oder fetten Oelen oder Harzölen entsprechend vermischt wird.

Reines Brauerpech soll keinerlei fremdartigen Geschmack oder Geruch besitzen, und entweder geschmack- und geruchlos sein, oder den angenehmen aromatisch harzigen Geschmack des Coniferenharzes, möglichst frei von Terpentin, wahrnehmen lassen. Gutes Brauerpech darf nicht spröde sein; beim Zerbrechen grösserer Stücke muss es einen muscheligen Bruch zeigen, der nicht matt oder opalisirend, sondern rein und glänzend in der Farbe des Harzes erscheint.

Leider haben die Brauer durch widersinnige Anforderungen, welche manche an die Farbe und sonstige Beschaffenheit des käuflichen Peches stellen, ein ganzes System von künstlichen Mischungen hervorgerufen, welche zum Theil wohl den Fälschungen zugerechnet werden dürfen. Ein Harz ohne Zusatz gehört wohl bereits zu den Seltenheiten, und die Controle darf sich demnach gewöhnlich darauf beschränken, solche Zusätze nachzuweisen, die für das Bier, welches in den mit Pech ausgekleideten Fässern lagert, verderblich sein können, insofern sie auf dessen Beschaffenheit oder Bekömmlichkeit von Einfluss wären.

Man gewinnt bei einiger Uebung schon aus dem Geschmack und Geruch des Peches, aus der Farbe und Durchsichtigkeit und dem Verhalten beim Zerreiben zwischen den Fingern Anhaltspunkte für die Beurtheilung, welche dann durch die nähere Untersuchung eine Bestätigung erhalten sollen.

Der Schmelzpunkt des Peches ist zu bestimmen, um zu erfahren, ob ein Pech nicht zu weich ist und bei der gewöhnlichen Temperatur etwa in den Fässern zusammenfliesst. Ein allzu strengflüssiges Pech

[1]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 399.
[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 365.

wird indess auch für die Brauereizwecke wenig geeignet sein. Der Schmelzpunkt soll zwischen 40 bis 56° C. liegen.

Die Schmelzpunktbestimmung wird am einfachsten in einem recht dünnwandigen, zu einem Haarröhrchen ausgezogenen und abgeschmolzenen Glasrohre ausgeführt, welches mit dem griesartig zerkleinerten Pech gefüllt ist. Dasselbe wird an einem Thermometer befestigt und in Wasser getaucht, welches man unter Umrühren mit einer Federfahne allmälig erwärmt. Man bemerkt leicht, wenn die Kanten zu schmelzen beginnen, und das Pech, von aussen beginnend, durch die ganze Masse durchsichtig wird, also schmilzt.

Eine andere Methode lässt die kantigen Pechstückchen auf in einem Bechergläschen befindliches Quecksilber legen; in letzterem steckt ein Thermometer. Das Becherchen taucht man in erwärmtes Wasser, während man das Pech im Auge behält. Sobald die Kanten zu schmelzen anfangen und das Pech zusammen sinkt, liest man am Thermometer den Schmelzpunkt ab.

Der Wassergehalt des Peches wird durch Austrocknen bei 100° C. im Luftbade und Ermittelung der Gewichtsabnahme festgestellt. Dabei ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass jedes Pech noch Spuren von Terpentin enthalten kann, welche sich dann ebenfalls verflüchtigen, und ferner dass dicke Schichten des geschmolzenen Peches das Wasser sehr schwer abgeben. Man nehme wenig Substanz und wähle sehr flache Schälchen, auf denen man das Pech ausbreitet.

Gutes durchsichtiges Pech enthält wenig Wasser, dagegen kommt Brauerpech mit 10 bis 14 Proc. Wasser im Handel vor. Solches wasserhaltige Pech schäumt beim stärkeren Erhitzen stark auf, wobei die Kessel überlaufen, und fliesst nicht schön aus. Um es brauchbar zu machen, muss es unter Umrühren so lange im Pechkessel geschmolzen werden, bis es ruhig fliesst; alsdann kann es ohne Nachtheil verwendet werden. Pech mit übermässigem Fettzusatz oder mit Zusatz von Oelen lässt beim Erhitzen bis 200° schon fettig ranzig riechende Dämpfe, beim stärkeren Erhitzen oder Verbrennen in der Flamme starken Acroleïngeruch erkennen. Pech ohne Fettzusatz riecht beim stärkeren Erhitzen, wobei es sich auch bald stürmisch zersetzt, angenehm würzig und die Dämpfe reizen kaum zum Husten. Gewöhnlich ist der Fettzusatz zum Pech ein sehr geringer und bei Anwendung eines reinen Fettes oder Oeles auch nicht zu tadeln.

Die vielfach in Gebrauch befindlichen Zusätze von Harzölen und paraffinartigen Producten sind nicht zu beanstanden, wenn das Pech dadurch keinen fremdartigen Geruch und Geschmack erhält. Es empfiehlt sich dieserhalb, immer von zu untersuchendem Pech einen wässerigen Auszug zu machen, und diesen auf seinen Geschmack zu prüfen; auch kann man einen vierprocentigen Alkohol mit dem Pech zusammenreiben und dasselbe einige Zeit damit in Berührung lassen, wodurch die im Alkohol des Bieres löslichen Bestandtheile aufgenommen werden.

Zur Herstellung solcher Auszüge zerreibt man die Substanz mit ungefähr ihrem halben Gewichte eines vollkommen reinen und geschmacklosen Bolus und destillirtem Wasser zusammen. Dadurch wird die Berührungsoberfläche und Vertheilung im Wasser erhöht. Man lässt das Pulver mit etwas überschüssigem Wasser unter öfterem Aufschütteln 24 Stunden in einem Stöpselglase stehen und filtrirt darauf. Das Filtrat soll höchstens schwachen Harzgeruch und Geschmack besitzen, Lackmus kaum röthen und mit Bleiessig Trübung, aber keinen starken Niederschlag geben. — Die Prüfung, ob sich von dem Pech in vierprocentigem Alkohol viel auflöst, ist von geringem Werthe.

Die häufigsten Fälschungen des Brauerpeches dürften durch Zusätze werthloser färbender Substanzen oder durch solche Stoffe vorkommen, welche das Gewicht zu erhöhen bestimmt sind, wie Schwerspath, Gyps, feiner Quarzsand u. s. w. Alle mineralischen Zusätze und auch die Zusätze von Farbhölzern lassen sich beim Behandeln des Peches mit starkem Alkohol isoliren, in welchem sich das reine Fichtenharz, Gemische von Colophonium mit Fetten oder fetten Oelen und Harzölen auflösen, während die Zusätze zurückbleiben und chemisch sowie mikroskopisch untersucht werden können. Ergiebt sich bei der Behandlung eines Peches mit Alkohol ein wesentlicher Rückstand, so wird zunächst dessen Menge bestimmt. 50 g Pech werden mit starkem Alkohol digerirt; man filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht das letztere so lange mit Alkohol, wie das Filtrat beim Verdunsten auf der Glasplatte einen Harzflecken giebt. Gutes reines Pech zeigt dabei nur ganz wenig Rückstand, 0,01 bis 0,100 Proc. (Rindentheile, Sand u. s. w.); es finden sich aber manchmal 0,5 bis 2 Proc. solcher Beimengungen vor.

Die chemische Analyse des Rückstandes geschieht auf bekannte Weise. Unter den Färbemitteln für Pech findet man vielfach das Bleichromat (Chromgelb, Citrongelb, Neugelb, Parisergelb u. s. w.). Dasselbe dürfte als vollständig unlöslich in den Bestandtheilen des Bieres, und weil es sich meist nur um geringe Mengen handelt, bei Verwendung von damit versetzten Pechen unbedenklich erscheinen. Ein Umstand ist jedoch in Erwägung zu ziehen, der die Verwendung von käuflichem Bleichromat bedenklicher macht. Es findet sich in den verschiedenen Handelssorten der in der Hauptsache vielleicht Bleichromat enthaltenden Farben häufig Bleiweiss, und zwar in grösserer Menge. Die Prüfung wird daher jedesmal bei einem verdächtigen Rückstand aus der Alkoholbehandlung eines Peches auf das Vorhandensein von Bleichromat gerichtet werden müssen, wozu folgender einfache Weg eingeschlagen werden kann: Man digerirt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, in welcher sich das Bleichromat löst, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einem Ueberschuss von Essigsäure. Ein dabei sogleich oder nach kurzem Stehen sich abscheidender gelber Niederschlag enthält das Bleichromat (nebst geringen Mengen in Lösung gegangener Kieselsäure), und kann durch Sammeln auf dem Filter, Auswaschen und Wägen quantitativ bestimmt werden.

Wachs- oder paraffinartige Zusätze zum Pech sind gleichfalls in Alkohol unlöslich; die in neuerer Zeit in den Handel kommenden künstlich überhitzten Pechsorten lösen sich weniger oder nicht in Alkohol. Man muss in solchen Fällen Petroläther als Lösungsmittel verwenden.

Betrieb. Malz bezw. **Würze.** *Wassergehalt.* Für technische Zwecke hinreichend genau erfährt man den Wassergehalt des Malzes, wenn 2 bis 3 g desselben fein zerrieben, auf einem Uhrglase oder in einem sogenannten Trockengläschen vier Stunden bei 105° im Luftbade getrocknet und gewogen werden. Der Gewichtsverlust nach dem Trocknen ergiebt den Wassergehalt.

Für eine völlig genaue Wasserbestimmung empfiehlt A. Ott [1]) folgendes Verfahren: Das in ganzen Körnern abgewogene Malz wird fein geschroten, ohne Verlust in einer Trockenröhre, unter Durchleiten eines raschen, durch concentrirte Schwefelsäure getrockneten Luftstromes zunächst einige Zeit auf ungefähr 80 bis 90° C. erhitzt, um Kleisterbildung zu verhüten —; alsdann wird die Temperatur auf ungefähr 100 bis 102° C. gesteigert. Die erste Wägung erfolgt nach ungefähr drei bis sechs Stunden, die zweite nach weiteren zwei Stunden u. s. f., bis fast völlige Gewichtsbeständigkeit erreicht ist.

Extractausbeute. Proportionalitätsmethode [2]). 50 g Malzschrot werden mit ungefähr 200 ccm Wasser von 45° C. eingemaischt; letztere Temperatur wird 30 Minuten in der Maische erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit geht man innerhalb 25 Minuten auf 70° C., so dass in je einer Minute die Temperatur in der Maische um 1° C. steigt. Ist die Abmaischtemperatur (70° C.) erreicht, so macht man zum ersten Male die Jodprobe und erhält jene Temperatur gegebenen Falles so lange, bis das Ausbleiben der Jodstärkereaction die Beendigung des Verzuckerungsprocesses anzeigt. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so kühlt man rasch ab und giebt auf der Wage Wasser hinzu, bis die Maische 400 g wiegt. Darauf wird durch ein trockenes glattes Filter, das gross genug ist, die ganze Maische auf einmal aufzunehmen, bei bedecktem Trichter filtrirt.

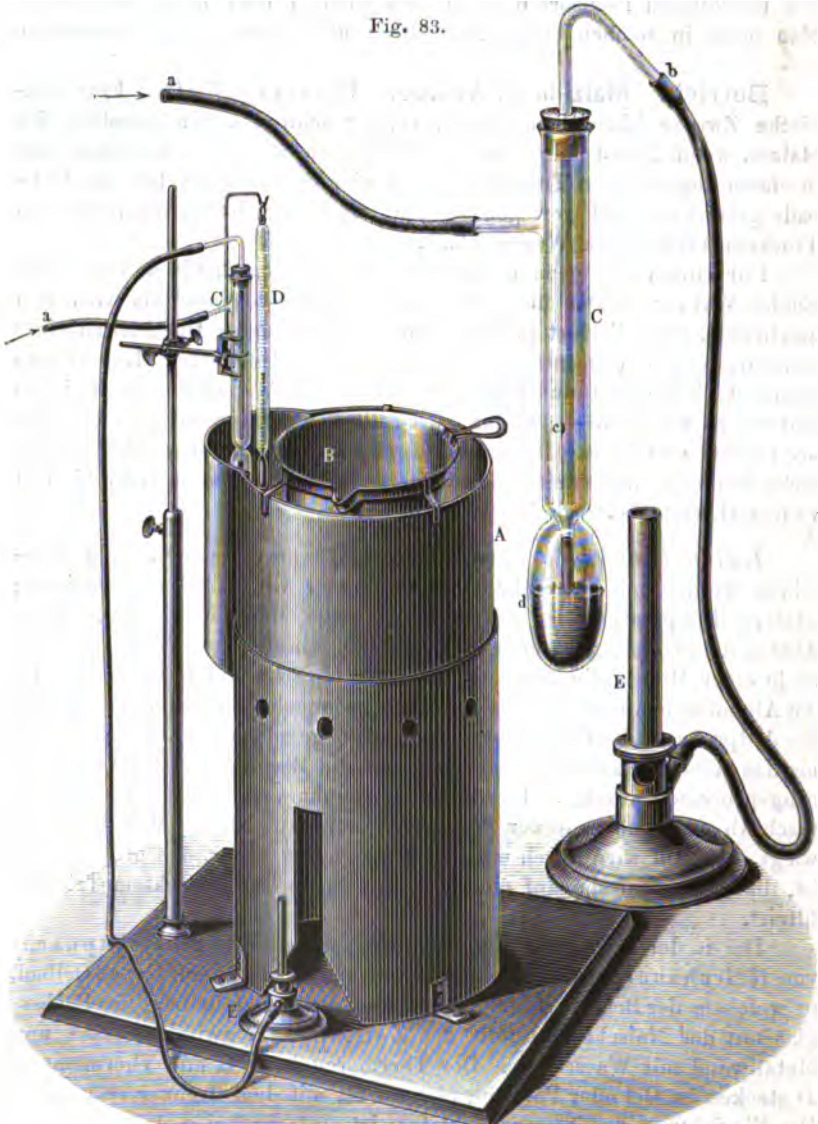
Der in der Zeichnung (Fig. 83 a. f. S.) vorgeführte Maischapparat von Reischauer leistet ganz gute Dienste. *A* ist ein kupfernes Oelbad, in welchem der Becher *B* steht. In diesen Becher stellt man das Becherglas mit der Maische und füllt den Zwischenraum zwischen Glas- und Metallwand mit Wasser aus. Der Thermoregulator *C* und Thermometer *D* stecken im Oel oder Paraffin, ersterer ist mit dem Brenner verbunden. Die Einrichtung des Thermoregulators ist einfach: Bei *a* strömt das Gas in die weite Röhre von *C* ein, durch die darin steckende enge Röhre bei *b* zum Brenner *E*. In dem Maasse, wie das Oelbad heiss wird, steigt

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1884, S. 253.

[2]) L. Aubry, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1883, S. 401.

das Quecksilber aus dem Behälter von *d* in die weite angeblasene Röhre und sperrt schliesslich die Ableitungsröhre *b* unten ab. In diesem

Fig. 83.



Augenblicke würde die Flamme auslöschen, was aber durch eine kleine Oeffnung in der engen Röhre bei *c* verhindert wird, durch die ganz wenig Gas immer zum Austritt gelangt. Reicht die geringe Menge Gas nicht

hin, um die Temperatur zu erhalten, so sinkt das Quecksilber, die Flamme wird wieder grösser u. s. w.

Zur Ermittelung des Extractgehaltes der erhaltenen Würze wird das specifische Gewicht derselben bei 15° C. genommen. Aus der Tabelle von Schültze (S. 397) ergiebt sich dann der dem specifischen Gewicht der Würze entsprechende Extractgehalt in Gewichtsprocenten. Aus dem Extractgehalte und der Menge der Würze berechnet sich weiter die Extractausbeute des Malzes folgendermassen: Bezeichnet p die Extractausbeute des lufttrockenen Malzes in Procenten, c die Extractprocente der Würze, m das Gewicht des zur Wasserbestimmung verwendeten Malzes, ξ den Wassergehalt des Malzes und H das beim Maischen zugesetzte Wasser (aus dem Gewicht der Gesammtmaische sich ergebend, corrigirt durch das von der Maltose beim Uebergange aus der Stärke aufgenommene Wasser), so ist:

$$p = \frac{c}{100 - c}\left(\frac{100\,\xi}{m} + 2\,H\right).$$

Der Extractgehalt p_1 der Malztrockensubstanz ist alsdann:

$$p_1 = \frac{100\,p}{r},$$

wobei r die Malztrockensubstanz bezeichnet.

(Bemerkungen.) Da es sehr schwierig ist von Malzschrot eine passende Durchschnittsprobe zu erlangen, so hat man die 50 g Malz im Korn abzuwägen und auf einer Mühle zu schroten, die ein Mahlen ohne Gewichtsverlust gestattet. Sehr geeignet ist zu diesem Zwecke die Mühle von Printz. Das Malzschrot soll nicht zu fein sein, vielmehr in seiner Beschaffenheit dem in der Praxis verwendeten nahe kommen.

Die Regelung der Temperatur beim Maischversuche geschieht auch mit Hülfe eines beliebigen, nicht zu grossen Wasserbades. Das Maischgefäss darf nicht auf dem Boden des Bades stehen, sondern muss auf ein Tischchen gestellt werden, das 1 bis 2 cm vom Boden entfernt ist. Das Wasser soll so hoch reichen wie die Maische im Becherglase. Mit zwei Brennern (einem kleinen Reischauer'schen und einen gewöhnlichen Bunsenbrenner) können bei einiger Uebung die erforderlichen Temperaturen leicht erreicht werden. Zum Rühren der Maische bedient man sich des Thermometers.

Zur Anstellung der Jodprobe bringt man einen Tropfen Maische auf einen Porcellanteller oder Tiegeldeckel und setzt einen Tropfen Jodlösung hinzu (1 g Jod und 2,5 g Jodkalium auf 1 Liter Wasser). Nach Beendigung des Verzuckerungsvorganges darf keine Spur einer Bläuung mit Jodlösung auftreten. Zuweilen kommt es vor, dass die Flüssigkeit keine Jodreaction mehr zeigt, während noch unveränderte Stärkepartikelchen vorhanden sind. Dieselben erscheinen als zarte blaue Linien, sobald man die Flüssigkeit durch schwaches Neigen des Schälchens ablaufen lässt.

Die Zwei-Filtratsmethode[1]. Eine etwas langwierige, aber sehr zuverlässige Methode zur Bestimmung der Extractausbeute ist die Zwei-Filtratsmethode[2].

Man maischt 50 g Malz mit 400 g Wasser, wie oben beschrieben, und bringt am Schlusse das Gewicht der abgekühlten Maische durch Hinzugabe von Wasser auf 450 g. Hierauf filtrirt man unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht genau die 250 ccm Würze ab (Filtrat I), ersetzt das von der Maische genommene Volumen Würze durch genau dasselbe Volumen Wasser und filtrirt nochmals, wodurch man das Filtrat II erhält. Von beiden Filtraten wird auf bekannte Art das specifische Gewicht ermittelt, und werden die den specifischen Gewichten entsprechenden Gehaltscoëfficienten (Gewichtsausdrücke für die Extractmenge, die in 1 ccm Würze enthalten ist) berechnet. Zur Berechnung der Malzextractausbeute nach der Zwei-Filtratsmethode liegen dann folgende Daten vor:

1) Das Volum des I. Filtrats $= F =$ 250 ccm.
2) Das spec. Gewicht des I. Filtrats $= G$.
3) Der Gehaltscoëfficient $= E$.
4) Das spec. Gewicht des II. Filtrats $= s$.
5) Der Gehaltscoëfficient des II. Filtrats $= c$.

Von der Gesammtmenge der Maische wurden 250 ccm (F) abfiltrirt, somit verbleibt bei den Trebern ein unbekanntes Volumen der ursprünglichen Würze zurück. Das Gesammtvolumen der durch das Maischen erhaltenen Würze ist somit $= F + x$. Da das Volumen des Würzerestes vor dem Verdünnen $= x$ und der Gehaltscoëfficient desselben gleich jenem von Filtrat I ist, so beträgt die Menge des Extractes, welcher darinnen gelöst, $x E$.

Nach dem Verdünnen auf das ursprüngliche Volumen bezw. nach Ersatz der abfiltrirten 250 ccm Würze durch das gleich grosse Volumen Wasser ist der Würzerest x auf das Volumen $= x + F$ gebracht; da die verdünnte Würze den Gehaltscoëfficienten c zeigte, beträgt die Extractmenge der verdünnten Würze $= (x + F) c$. Da aber die ursprünglich im Volumen x enthaltene Extractmenge nach dem Verdünnen dieselbe bleibt und in einem grösseren Flüssigkeitsquantum gelöst ist, so folgt, dass

$$x E = (x + F) c, \text{ woraus } x = \frac{F \cdot c}{E - c}.$$

Dieser Würze entspricht der Gehaltscoëfficient E und es ist die aus 50 g Malz erhaltene Extractmenge

$$= \left(F + \frac{F c}{E - c}\right) E,$$

---

[1] E. Reim, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 1884, S. 45.

[2] Nach den Beobachtungen von Schultze „Ueber das Wasserbinden der Malztrockensubstanz u. s. w." ist da, wo es sich um absolute Genauigkeit handelt, die Zweifiltratsmethode ausschliesslich anzuwenden (Mittheilungen der Wiener Versuchsstation für Brauerei).

und, für $F = 250$ gesetzt,

$$= \left(250 + \frac{250\,c}{E - c}\right) E$$

$$= \left(\frac{250\,E - 250\,c + 250\,c}{E - c}\right) E$$

$$= \frac{250\,E^2}{E - c}.$$

100 Gewthle. lufttrockenes Malz geben somit

$$\frac{250 \,.\, E^2}{E - c} \text{ Extract.}$$

In der vom Maischversuch herrührenden Würze sind folgende Bestandtheile zu bestimmen:

Maltose, Dextrin, die Stickstoffsubstanzen, die Säure und Asche, in letzterer besonders die Phosphorsäure; ausserdem kann es erwünscht sein, den Farbegrad und die Vollmundigkeit (Viscosität) der Würze zu ermitteln.

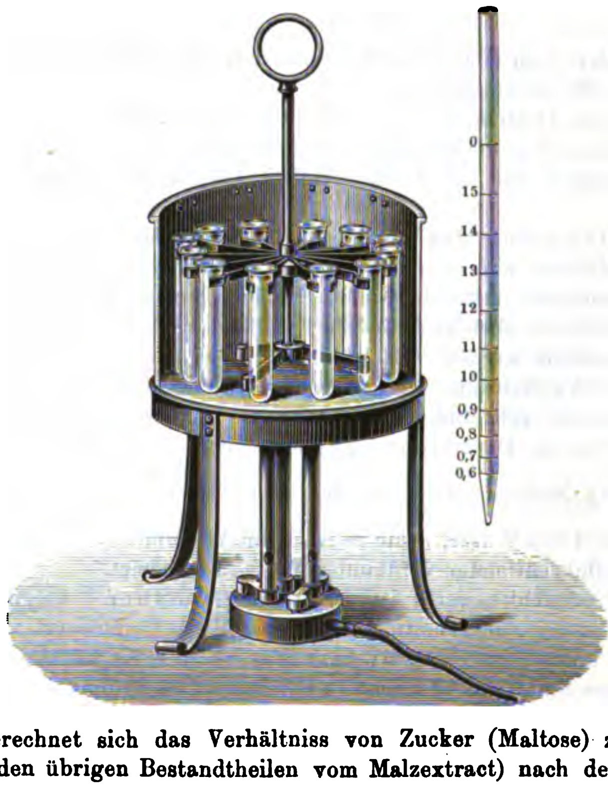
Bestimmung der Maltose. Der im Malzauszug enthaltene Zucker (Maltose) kann einfach und mit, für technische Zwecke genügender, Genauigkeit mittelst Fehling'scher Lösung (alkalischer Kupferlösung) in der in allen analytischen Handbüchern [1]) auseinandergesetzten Weise ermittelt werden. Es wird hierbei zu einer constanten Menge alkalischer Kupferlösung die genügend verdünnte Zuckerflüssigkeit (hier Würze) bis zur vollständigen Reduction des Kupfers aus der Bürette zufliessen gelassen. Da 100 ccm Fehling'scher Lösung, wie man annimmt, von 0,075 g Maltose reducirt werden, so ist $Mt = \frac{7{,}5\,n}{v\,S_e}$, wobei Mt die Maltose in 100 g Würze, n die Zahl für die Verdünnung, v die zugesetzte Anzahl Cubikcentimeter verdünnter Würze bezeichnet.

Sehr empfehlenswerth ist die von Reischauer [2]) vorgeschlagene Modification der Zuckerbestimmung wegen ihrer Einfachheit. Der dazu dienende, unten abgebildete Apparat (Fig. 84, a. f. S.) besteht aus einem sternartigen Stativ mit 12 Klemmen für ebensoviele Probirröhrchen, einem geräumigen Wasserbad und einer für proportional zu- bezw. abnehmende Mengen Flüssigkeit getheilten Pipette. Man beschickt aus der Pipette die Röhrchen mit 1,5 bezw. 1,4 u. s. w. Fehling'scher Lösung und giebt zu jeder Röhre 5 ccm genügend verdünnter Würze (1 : 40, wenn 50 g Malz zu 400 g Maische verdünnt wurden), mischt durch vorsichtiges Drehen des Sternes und stellt dann den Stern in das kochende Wasser. Es wird nun ein Theil der Röhren nach der Reaction roth, ein anderer dagegen blau erscheinen. An der Grenze zwischen beiden ist die Röhre,

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 1877 bis 87, S. 590 u. f.
[2]) Der Bayerische Bierbrauer 1876, XI. Bd., S. 284.

welche weder zu viel Maltose noch unzersetzte Kupferlösung enthält. Zur Sicherheit filtrirt man den Inhalt rasch ab und macht die Gegenprobe mit reiner Dextroselösung oder Ferrocyankalium oder andererseits mit einem Tropfen Kupferlösung. Wären k die Cubikcentimeter zersetzter Kupferlösung, S_e das specifische Gewicht der nicht verdünnten Würze, w das Volum der zur Zersetzung nöthigen verdünnten Würze, n der Verdünnungsfactor, so ist $Mt = \frac{0{,}75 \, . \, k \, . \, n}{w \, . \, S_e}$. Ist die Menge des Extractes (e) und der Maltose (Mt) in 100 Gewthln. Würze bekannt

Fig. 84.



dann berechnet sich das Verhältniss von Zucker (Maltose) zu Nichtzucker (den übrigen Bestandtheilen vom Malzextract) nach der Formel $Mt : (e - Mt) = 1 : \left(\frac{e}{Mt} - 1\right)$[1].

Genauer ist die Bestimmung der Maltose auf gewichtsanalytischem Wege nach Soxhlet[2]). Da nach jener Methode nur Zuckerlösungen analysirt werden können, die nicht mehr als 1 Proc. Maltose enthalten, so

[1]) Genau lässt sich der Maltosegehalt nach den Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten von E. Wein, 1888, berechnen.

[2]) Journal für praktische Chemie 1879, 227.

ist die Würze jeweils entsprechend zu verdünnen. Würzen, wie sie bei der Extractbestimmung vorkommen, werden auf das 10fache ihres Volumens verdünnt werden können.

Man setzt dann zu 60 ccm kochend heisser, Fehling'scher Lösung 25 ccm der verdünnten Würze, kocht vier Minuten und filtrirt durch ein Asbeströhrchen. Die durch Reduction des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrom erhaltene Menge Kupfer gestattet die Ermittelung der entsprechenden Maltosemenge, indem man 113 Kupfer gleich 100 Maltose rechnet.

Bestimmung des Dextrins. Diese geschieht in der Art, dass man das Dextrin zugleich mit der Maltose mittelst verdünnter Salzsäure in Dextrose überführt und letztere mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Da die Zückerbestimmung wieder in einer Lösung vorzunehmen ist, deren Concentration ein Procent nicht überschreitet, so hat man mit der Würze die entsprechenden Verdünnungen vorzunehmen.

50 ccm Würze werden mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und so viel Wasser versetzt, dass das ganze Volumen 200 ccm beträgt. Man erhitzt dann in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit aufgesetztem Rückflussrohr drei Stunden im kochenden Wasserbad. Nach Ablauf dieser Zeit wird mit Natriumhydroxyd neutralisirt, zu 500 ccm aufgefüllt und 25 ccm zur Dextrosebestimmung nach Allihn verwendet. Selbstverständlich kann auch die Methode von Kruis Anwendung finden (s. S. 360).

Die gefundene Dextrosemenge ist nach Abzug des Dextrosewerthes der Maltose auf Dextrose umzurechnen (100 Dextrose = 95 Maltose, 100 Dextrose = 90 Dextrin).

Nach der optischen Methode lässt sich das Dextrin gleichfalls sehr leicht und in verhältnissmässig kurzer Zeit mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Man beobachtet im Polarisationsapparate [1]) die Gesammtablenkung der Würze und führt eine Zuckerbestimmung aus. Der Maltosegehalt ergiebt nach Multiplication mit 2,5 die Drehung der Maltose, welche man von der Gesammtdrehung subtrahirt, und so die Drehung des Dextrins erhält; letztere giebt nach Division mit 3,4 den Dextringehalt in Grammen [2]).

Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Uebersicht. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Würze sind theils Proteïne, theils Spaltungsproducte derselben, welche bei der Keimung entstehen. Die letzteren sind krystallisirbar und gehören der grösseren Menge nach — wie das Asparagin und Leucin — der Classe

[1]) Wild's Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern leistet sehr gute Dienste.

[2]) Bezüglich der Entwickelung dieser Bestimmungsmethode siehe: „Zur Dextrinbestimmung in Bieren, Bierwürzen und Stärkezuckern", von Steiner, Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1879, S. 233. — Siehe auch: Hanamann, Optische Methode der Dextrinbestimmung, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1878, S. 123.

der Amidokörper an, weshalb man die Nichteiweisskörper auch unter dem Sammelnamen der Amide begreift. Da diese einen wesentlich anderen Stickstoffgehalt besitzen wie die Proteïne, da sie ferner in nicht geringer Menge vorhanden sind, so ist es bei Angabe des Proteïngehaltes der Würze nicht statthaft, den Gesammtstickstoff mit 6,25 zu multipliciren. Leider besitzen wir zur Zeit keine genaue Methode zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Würze, wohl aber können wir wenigstens annähernd analytisch unterscheiden zwischen Proteïn- und Amidstickstoff, so dass demnach bei der Stickstoffbestimmung in der Würze in Betracht kommt:

1. Bestimmung des Gesammtstickstoffs,
2. Bestimmung des Proteïnstickstoffs und
3. Bestimmung des Amidstickstoffs;

letzterer bildet die Differenz zwischen dem Gesammt- und dem Proteïnstickstoff.

a) Bestimmung des Gesammtstickstoffs. α) Nach Will-Varrentrapp. 20 ccm Würze werden im Hofmeister'schen Schälchen, zuletzt unter Zusatz von etwas Gyps, zur Trockene verdampft. Der Eindampfrückstand sammt dem Schälchen wird mit Natronkalk sorgfältig verrieben. Im Uebrigen verfährt man in üblicher Weise.

β) Nach Kjeldahl. 20 ccm Würze werden im Aufschliessungskölbchen zunächst über freiem Feuer, später im Luftbad zur Trockene verdampft und darauf mit 20 ccm Phosphor-Schwefelsäure versetzt. Das weitere Verfahren ist bekannt.

b) Bestimmung des Proteïnstickstoffs. Hierzu eignet sich am besten die Ausfällung der Proteïnstoffe durch Phosphorwolframsäure. Letztere fällt in saurer Lösung sowohl Albumine wie Peptone.

100 ccm Würze werden nach dem Anwärmen mit 10 ccm kalt gesättigter Phosphorwolframsäure und eben so viel verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt; der entstandene Niederschlag wird nach dem völligen Erkalten und Absitzen abfiltrirt, mit verdünnter angesäuerter Phosphorwolframsäurelösung ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter zur Analyse nach Will-Varrentrapp oder Kjeldahl verwendet.

c) Die Differenz zwischen dem Gesammtstickstoff und dem Proteïnstickstoff ergiebt den Amidstickstoff. Ein Factor zur Umrechnung des Amidstickstoffs auf Amidosubstanz ist bei der geringen Kenntniss, welche wir von den Amiden des Malzes besitzen, nicht vorhanden.

Bestimmung des Säuregehaltes. a) In der Würze [1]). Man titrirt mit einer auf $^1/_5$-Normalschwefelsäure gestellten Lösung von Baryumhydroxyd. Die fortschreitende Neutralisation verfolgt man durch zeitweises Auftropfen von der Würze auf Lackmuspapier.

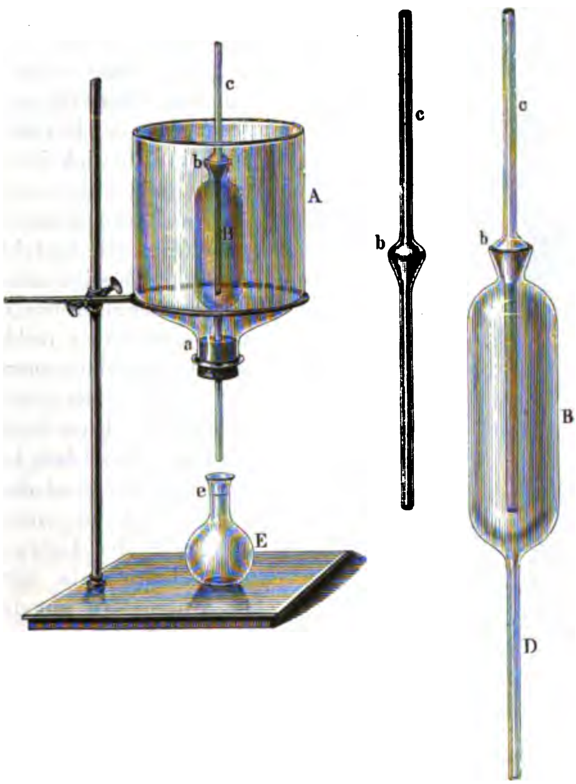
b) Im Malze. 100 g Malzschrot werden mit 400 ccm Wasser übergossen und zwei Stunden unter wiederholtem Umrühren bei gewöhn-

[1]) Vergl. A. Ott, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1884, S. 321.

licher Temperatur stehen gelassen; dann wird rasch abfiltrirt und eine abgemessene Menge des Filtrats mit Barytwasser neutralisirt.

Bestimmung der Vollmundigkeit[1]. Diese (V) wird gefunden, indem man die Zeit (z), welche ein gewisses Volum der durch Wasserzusatz auf eine 8 procentige Extractlösung gebrachten Würze zum Ausfluss aus dem Viscosimeter braucht, vergleicht mit der Zeit z, welche ein gleiches Volum Wasser zum Ausfliessen bedarf. Wird die Vollmundigkeit des Wassers $= 100$ gesetzt, so ist $V = \frac{100\,z}{z_1}$.

Fig. 85.



Das Reischauer'sche Viscosimeter in der durch Aubry[2] eingeführten Abänderung erläutert die Fig. 85. Die Pipette B wird mit der Würze oder mit Wasser gefüllt, der Röhrenpfropfen c wird aufgesetzt und die Flüssigkeit durch die enge Röhre der Pipette in das Kölbchen E

[1]) Bayr. Bierbr. 1873, S. 36.

[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1879, S. 395.

abfliessen gelassen, während man genau die Zeit beobachtet. Die Pipette steht in dem Temperirgefäss *A*, umgeben von Wasser von 17,5° C.

Bestimmung des Farbengrades. Dieser wird mit dem Colorimeter von Stammer[1]) bestimmt. Auch andere Colorimeter, z. B. von Dubosq oder Wolff[2]), können zu demselben Zwecke benutzt werden. Nach der ersten Methode füllt man ein Fach des, einem Brausepulverbecher ähnlichen Colorimeters mit der Würze. In das andere Fach bringt man genau 100 ccm Wasser und lässt unter Umrühren mit dem Glasstabe so lange Jodlösung aus der Bürette zufliessen, bis beide Flüssigkeiten die gleiche Farbe haben.

Fig. 86.



Das Farbenmaass von Stammer (Fig. 86) besteht aus dem weiten Flüssigkeitsbehälter *I*, der Farbenglasröhre *II* und der unten mit einer farblosen Glasscheibe verschlossenen innerhalb der Röhre *I* beweglichen Maassröhre *III*. Diese beiden Röhren sind an einer Gleitplatte beweglich und der Grad der Verschiebung wird an einer auf der Rückseite des Instrumentes angebrachten Scala mit Indicator in Millimetern abgelesen. Auf der Farbenglasröhre *II* liegen die kleinen Farbenglasscheibchen; die Augenkapsel *V* enthält eine optische Vorrichtung, vermöge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar auf einander stossende Halbkreise erscheinen. Bei aufgesetzten Farbgläsern und nachdem man in *I* Würze gegossen hat, verschiebt man das gegen das Licht gestellte Instrument, während man oben durch das Ocular blickt,

---

1) Zuckerfabrikation, Braunschweig 1876, S. 602 und Bayr. Bierbr. 1877, S. 219.

2) Correspondenz-Blatt des Vereins analyt. Chemiker 1880, Nr. 2.

so lange, bis die beiden Halbkreise gleich gefärbt sind; dann liest man die Höhe der Flüssigkeitsschicht ab. Oefteres Einstellen und Ablesen sind angezeigt. Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Schicht derselben steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt ist, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt.

Bestimmung der Asche. Hierzu werden 25 ccm Würze in einer geräumigen Platinschale eingedampft, am besten gleich direct über dem Pilzbrenner. Von der Veraschung und der Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen gilt das unter „Gerste" Angeführte.

(Naturwürzen sind die aus den Brauereien kommenden gehopften oder auch ungehopften Würzen. Bei Untersuchung derselben wird ganz so verfahren, wie bei den aus den Maischversuchen im Laboratorium gewonnenen Würzen.)

Erzeugniss. Bier. *Uebersicht.* Die im Biere zu bestimmenden Bestandtheile sind: Kohlendioxyd, Alkohol und Extractrest (die nicht vergohrene Extractmenge). Letztere enthält an näher zu bestimmenden Bestandtheilen: Maltose, Dextrin, Säuren, Eiweisskörper, Glycerin und Salze. Der Farbegrad und die Vollmundigkeit werden auch beim Biere berücksichtigt. Ausserdem kann sich die Untersuchung erstrecken auf Surrogate, wie Dextrose (Zusatz von Stärkezucker), Rohrzucker oder Syrup, Bitterstoffe (Alkaloide), Glycerin, antiseptische Mittel, wie Calciumsulfit, Salicylsäure, Kochsalz und solche Salzbestandtheile, welche auf Neutralisation eines Uebermaasses von Säure schliessen lassen.

Kohlendioxyd. Dieses wird in der Regel aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den eine bestimmte Menge Bier beim schwachen Erhitzen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben erleidet. Das Chlorcalcium hat den Zweck, die Wasser- und Alkoholdämpfe zurückzuhalten. Die Unvollständigkeit jedoch, mit welcher dieser Zweck erreicht wird, macht diese Methode zu einer höchst ungenauen. Schwackhöfer[1]) hat zuerst eine Kohlendioxydbestimmungsmethode für Bier angegeben, nach welcher das Gas aus dem Bier ausgetrieben und in einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet wird. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates ist das Gewicht des Kohlendioxyds aus dem entkohlensäuerten Bier. Schultze und Langer haben den von Schwackhöfer vorgeschlagenen Kohlendioxydbestimmungsapparat etwas abgeändert und die Methode der Bestimmung genau ausgearbeitet[2]). Der umstehend abgebildete Apparat (Fig. 88, S. 377)

---

[1]) Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der österreichungarischen Monarchie 1875, S. 398.

[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 369.

besteht aus folgenden Theilen: *A* der Bierkolben; *B* der Kühler; *a* und *b* Gummischläuche mit Schraubenquetschhähnen; b_1 nachträglich aufgeschobener Quetschhahn; *C* das Chlorcalciumrohr; *D* ein Kugelapparat gefüllt mit concentrirter Schwefelsäure; *E* ein Kugelapparat gefüllt mit Kalilauge (beide Kugelapparate werden durch ein Stativ mit dickem Glasstabe in der gezeichneten Stellung gehalten); *F* Röhrchen mit kleinen Kalistücken; *G* Schutzrohr; *g* Gummischlauch zur Verbindung des Apparates mit dem Aspirator; *H* Aspirator; *T* Natronkalkthurm. Der Kolben *A* wird evacuirt, tarirt, mit circa 300 g Bier am Fass (in der durch die Fig. 87 veranschaulichten Weise) gefüllt [1]), dann so lange ruhig im Laboratorium stehen gelassen, bis er nicht mehr „schwitzt" und hierauf brutto gewogen. Alsdann schiebt man über den Schlauch *b* einen zweiten Quetscher, verbindet den Kolben mit dem Kühler und prüft den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit. Jetzt schliesst man den zweiten und öffnet den ersten Quetscher auf dem Schlauche *b*. Ist der zusammengeklebte Schlauch aus einander gedrückt, so öffnet man nun, das Auge auf den Kaliapparat richtend, ganz langsam den zweiten Quetscher und lässt so den Kohlendioxydüberdruck allmälig in den Kühler ausströmen. Hierauf zündet man die Gaslampe unter dem Kolben an und bringt das Bier zum Sieden. Streichen keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat, so beginnt man mit dem Aspiriren von kohlendioxydfreier Luft; während des Aspirirens lässt man das Bier mässig fortsieden. Sind $1^1/_4$ l Luft aspirirt, so wird der

Fig. 87.



---

[1]) Dieselbe Vorrichtung kann zum Füllen des Kolbens aus einer Flasche benutzt werden.

Hahn am Aspirator geschlossen, die Gaslampe abgedreht und der Quetscher *a* allmälig ganz geöffnet; der Versuch ist nun zu Ende. Der Kali-

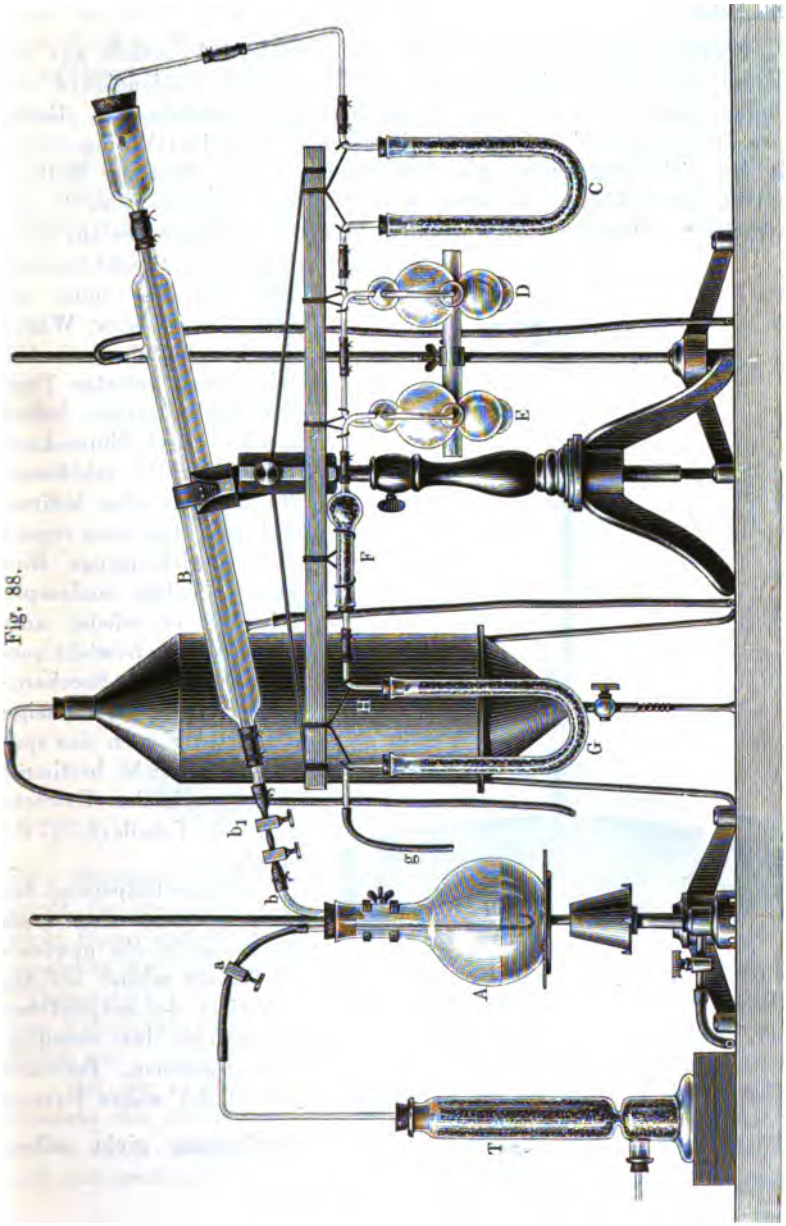


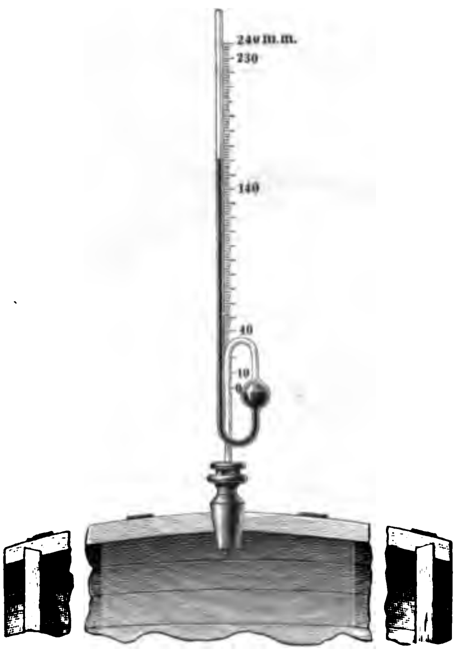
Fig. 88.

apparat wird ausgeschaltet und gewogen; seine Gewichtszunahme giebt die in der untersuchten Biermenge enthalten gewesene Kohlendioxydmenge an.

Zur **Bestimmung des Kohlendioxyddruckes im Fass** dient das Quecksilbermanometer[1]), welches die Zeichnung (Fig. 89) veranschaulicht.

Extractrest. Bei der Gährung entsteht bekanntlich aus der Maltose (und einem Theil des Dextrins) wesentlich Kohlendioxyd und Alkohol, daneben in geringer Menge Glycerin, Bernsteinsäure (Essigsäure, Milchsäure); diese letzteren, die Nebenproducte der Gährung, bilden mit den nicht vergohrenen Extractbestandtheilen — Rest der Maltose, Dextrin, Eiweisskörper und deren Derivate, Harze, Säuren, Salze — den Extractrest. Derselbe wird direct bestimmt durch Wägen des aus einer bekannten Gewichtsmenge Bier (das Bier muss vor dem Messen bezw. Wägen durch Schütteln und Filtriren vom grössten Theil des Kohlendioxyds befreit werden) durch Eintrocknen bei 75 bis 80° C. erhaltenen Rückstandes oder indirect dadurch, dass man irgend eine Gewichtsmenge Bier auf $^1/_3$ Volum eindampft, mit Wasser wieder aufs ursprüngliche Gewicht verdünnt und am Saccharometer die Extractanzeige abliest oder auch das specifische Gewicht bestimmt und danach den Extractgehalt der Tabelle (S. 397 ff.) entnimmt.

Fig. 89.

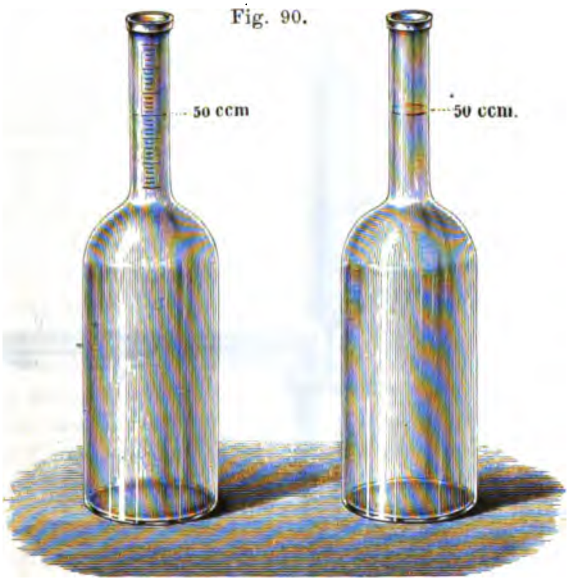


Behufs Ersparung des Wägens kann man nach Metz auch ein gewisses Volum (z. B. 1 l) Bier auf $^1/_3$ eindampfen, mit Wasser wieder auf das frühere Volum verdünnen und das specifische Gewicht des entgeisteten (S_{e1}), sowie das des ursprünglichen Bieres (S_f) mittelst eines empfindlichen Aräometers mit sehr grossem Schwimmkörper erheben. Bedeutet ε_1 den durch S_{e1} angegebenen Extractgehalt, so ist der wahre Extract $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \, S_{e1}}{S_f}$. Letztere Methode der Extractbestimmung giebt selbstverständlich nur annähernd richtige Resultate.

[1]) Die Mechaniker Fichtner und Kollmann in München liefern diese Manometer in vorzüglicher Ausführung.

Bestimmung des Alkohols. Bei der **directen Ermittelung des Alkohols** (A) wird ein bekanntes Gewicht (circa 75 ccm) Bier aus einer Retorte in ein Piknometer (50 ccm) von beistehender Gestalt (Fig. 90) destillirt, worauf man das specifische Gewicht des Destillates und daraus den Alkoholgehalt desselben (Tabelle von Fownes[1]) ermittelt. Es ist alsdann $A = \frac{D \cdot d}{G}$, wobei D das Gewicht des auf 50 ccm gebrachten Destillates, d den Procentgehalt des Destillates an Alkohol und G die angewendete Menge Bier bezeichnet. Die mit Scala versehenen Piknometer ziehen wir den nur mit einer Marke für

Fig. 90.



50 g Wasser bei der angegebenen Temperatur versehenen vor, weil man leicht für jeden Punkt der Scala den Inhalt auswägen kann und dann nicht immer genau zur Marke zu füllen braucht, wenn der Flüssigkeitsmeniskus nur innerhalb der Scala zu liegen kommt. Der Hals des Pyknometers soll nicht über 4 mm lichte Weite besitzen; zur Füllung des Fläschchens wendet man Trichterchen mit capillar ausgezogener Röhre an.

Bei der **indirecten Alkoholbestimmung** wird das specifische Gewicht des Bieres (S_ϱ) ermittelt, eine bekannte Gewichtsmenge desselben auf $^1/_3$ eingedampft, mit Wasser auf das frühere Gewicht gebracht und das specifische Gewicht des entgeisteten Bieres (S_ε) bestimmt. Es ist

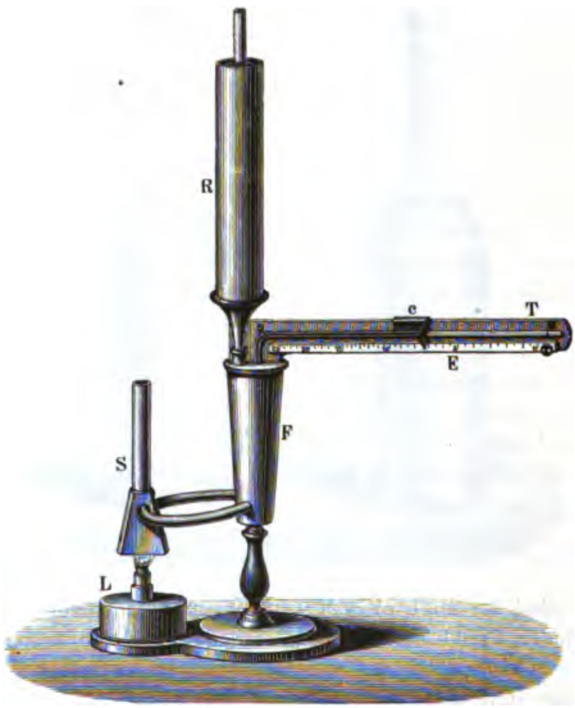
---

[1]) Alkoholtafeln u. s. w. bearbeitet auf Grund der Fownes'schen Tafeln von Otto Hehner, Wiesbaden.

sodann $A = \frac{d}{S_\varepsilon}$, wobei d den Alkoholgehalt bedeutet, welchen die aus $\frac{S_\varrho}{S_\varepsilon}$ resultirende Zahl (das specifische Gewicht eines ebenso verdünnten Alkohols) in der Tabelle angiebt. — Bei Verdünnung auf dasselbe Volum (nach Metz) geschieht die Berechnung nach derselben Formel, indem man zuerst den Extractrest ε (s. oben) ermittelt und das demselben entsprechende specifische Gewicht der Extracttabelle entnimmt.

Mit genügender Genauigkeit und ganz geringem Zeitaufwand lässt sich der Alkohol mit dem Ebullioskop von Malligand[1]) feststellen, welches auf dem Principe beruht, dass die Siedepunkte der Mischungen

Fig. 91.



von Wasser und Alkohol niedriger liegen als die von reinem Wasser. In der Zeichnung (Fig. 91) ist F ein conisches Gefäss aus Messing, in welches unten in verschiedener Höhe die Enden einer im Halbkreis gebogenen Röhre einmünden. Dieser Ring geht durch den Kamin S hindurch, unter welchen die Lampe L zu stehen kommt. Auf das conische Gefäss ist ein Deckel aufgeschraubt, durch diesen geht das rechtwinklig umgebogene Thermometer T, dessen Kugel in das Gefäss hinein ragt. Neben dem Thermometer ist das Kühlrohr R eingesetzt.

---

1) C. r. LXXX, 1114; Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1878, S. 258 und 377.

Das Thermometer trägt eine bewegliche und durch eine Schraube verstellbare Scala *E* mit darauf befindlicher, direct Volumprocente Alkohol angebender Theilung, sowie den Zeiger *c*, der verschiebbar ist.

Soll eine Alkoholbestimmung mit dem Ebullioskop ausgeführt werden, so verfährt man folgendermaassen: Der Deckel mit Thermometer und Kühlrohr wird abgenommen und in das Kochgefäss Wasser bis zu einer darin befindlichen Marke eingefüllt, alsdann werden Deckel mit Thermometer und Kühlrohr aufgesetzt, worauf man die Weingeistlampe anzündet. Durch die vom erwärmten Ring ausgehende Strömung findet ein sehr rasches Sieden des Wassers statt, die Quecksilbersäule bewegt sich vorwärts und bleibt schliesslich bei einem Punkte stehen. Auf diesen Punkt stellt man den Nullpunkt der Scala ein und schraubt letztere fest. Nachdem so der Siedepunkt des Wasser bei dem herrschenden Barometerstand fixirt ist, kann zur Alkoholbestimmung geschritten werden. In das Kochgefäss kommt die alkoholhaltige Flüssigkeit, alsdann verfährt man wie beim Wasser. Der Quecksilberfaden wird nun nicht mehr so weit vorrücken, sondern an einer Stelle einige Zeit stehen bleiben und erst wieder vorwärts schreiten in dem Maasse, wie durch das anhaltende Kochen Alkohol verloren geht. Da wo das Quecksilber längere Zeit verweilt, wird abgelesen, der abgelesene Grad besagt direct Volumprocente Alkohol in der untersuchten Flüssigkeit. — Prof. Waage in Christiania hat gefunden, dass der Extractgehalt des Bieres einen geringen Einfluss auf die Richtigkeit der Alkoholbestimmung mittelst Ebullioskop hat und schlägt eine Correction vor, welche aber nach der Concentration des Bieres verschieden sein muss [1]). Für bayerische Biere mit 5 bis 6 Volumprocent Alkohol müssen von der Ablesung 0,16 Proc. abgezogen werden.

Extractgehalt der Stammwürze. Es ist wichtig, sich darüber Rechenschaft geben zu können, wie stark ein untersuchtes Bier eingebraut, oder mit anderen Worten, welches der Extractgehalt der Stammwürze war; derselbe (*e*) ergiebt sich aus dem Alkohol- (*A*) und Extractgehalt (ε) des Bieres (Extractrest) nach der Formel: $e = \frac{100\ (\varepsilon + 2{,}0665\ A\ ^{1})}{100 + 1{,}0665\ A}$.
Annähernd erhält man die Stärke der Stammwürze durch Addition des Extractes zum verdoppelten Alkohol des Bieres ($2\ A + \varepsilon$), z. B. $A = 4{,}0$ Proc., $\varepsilon = 5{,}2$ Proc.; $e = 4{,}0 \cdot 2 + 5{,}2$, folglich $= 13{,}2$ Proc.

Vergährungsgrad. Es ist ausserdem wichtig, den Punkt kennen zu lernen, bis zu welchem die Kohlenhydrate durch die Gährung zerlegt sind. Man bezeichnet mit Vergährungsgrad das Verhältniss der Attenuation zum Extractgehalt der Würze. Die scheinbare Attenuation ergiebt sich durch Subtraction der Saccharometeranzeige (η) des Bieres vom Extractgehalt der Stammwürze (*e*), die wirkliche Attenuation durch

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen II/XIV, S. 143.

Subtraction des wahren Extractgehaltes (ε) des Bieres von demselben. Jene ist demnach $= e - \eta$; diese $= e - \varepsilon$. Bezeichnen wir den Vergährungsgrad für den Fall, dass das Extract vollständig vergohren sein würde, mit 100, so ist der scheinbare Vergährungsgrad des Bieres $V = 100 \left(1 - \frac{\eta}{e}\right)$, der wirkliche Vergährungsgrad

$$V_1 = 100 \left(1 - \frac{\varepsilon}{e}\right).$$

Die einzelnen Extractbestandtheile. Unvergohrener Zucker, Dextrin, Säure, Aschenbestandtheile. Diese werden nach den bei Malz erwähnten Methoden bestimmt. Das Glycerin ermittelt man in der S. 383 (unter Surrogaten) angegebenen Weise.

Vollmundigkeit und Farbengrad. Diese stellt man gleichfalls wie bei der Würze fest. Hinsichtlich der Vollmundigkeit ist zu bemerken, dass dieselbe nicht, wie man vielfach irrthümlich annimmt, der Ausdruck für den Gehalt an nährenden und nahrhaften Stoffen im Biere ist, sondern einfach einen relativen, durch sämmtliche Bierbestandtheile hervorgebrachten und durch einzelne wesentlich veränderten Werth darstellt.

So verzögert reiner Alkohol im Wasser die Ausflussgeschwindigkeit desselben ganz bedeutend [1]), weshalb auch ein sehr geistiges, d. h. alkoholreiches Bier viel länger zum Auslauf braucht als ein den gleichen Extractgehalt besitzendes aber alkoholärmeres. In ähnlicher Weise wird die Viscosität der übrigen Bierbestandtheile verschieden sein. Man versuchte zwischen relativer und absoluter Viscosität zu unterscheiden; erstere die des unveränderten, letztere die des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht verdünnten Bieres. Es geht daraus hervor, dass die Vollmundigkeit eines Bieres für den Analytiker wenig Werth haben wird.

Verschiedene sonstige Bestandtheile und Eigenschaften. Ein im Biere etwa vorhandener Bodensatz oder darin suspendirte Bestandtheile müssen mikroskopisch festgestellt werden. Andere Eigenschaften, wie Glanz, Mousseux, Geruch, Geschmack, können nur annähernd nach Schätzung angegeben werden, da hierzu das geübte Auge und die Zunge des Praktikers nöthig sind.

Surrogate im Bier. Mit nicht genügender Sicherheit können kleine Mengen Stärkezucker oder -Syrup erkannt werden; grössere davon — die auch in der Regel nur angewendet werden — lassen sich schon aus einem auffallend geringen Extractrest von Bieren mit sehr hohem Alkoholgehalt ersehen, doch sind Täuschungen nicht ausgeschlossen. Es wird empfohlen, den Stärkezucker dadurch nachzuweisen,

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 393 u. f.

dass er eine dialysirbare nicht vergährende Substanz enthält, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht. Ein Liter Bier wird dialysirt [1]), das (etwas eingeengte) Dialysat mit gewaschener Hefe vermischt und der Gährung im Brutofen überlassen. Nach vollendeter Gährung beobachtet man die abfiltrirte Flüssigkeit im Polarisationsapparat, in welchem bei Gegenwart von Stärkezucker Rechtsdrehung erfolgt.

Rohrzucker lässt sich daran erkennen, dass man das ungefähr 1 : 10 verdünnte Bier, nachdem der Zuckergehalt desselben genau bestimmt ist, mit einigen Tropfen Schwefelsäure etwa 15 Minuten bei 80° C. im Wasserbade erwärmt und den Zuckergehalt wieder bestimmt. Ergiebt sich eine bedeutende Zunahme des Zuckers nach der Inversion, so ist Rohrzucker zugegen [2]).

Zur Bestimmung des einem Biere als Ersatzmittel für Malzextract zugesetzten Glycerins, nebst der in jedem Biere als Gährungsproduct sich vorfindenden Menge, sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Keine derselben jedoch ist genau, weil es nicht möglich ist, ein völlig reines Glycerin zur Wägung zu bringen; es hängen demselben immer Aschenbestandtheile und harzartige Stoffe aus dem Biere an; wenn es auch möglich ist, eine Correction für erstere vorzunehmen, die letzteren bleiben doch unbestimmbar.

Nach der Methode von Griessmayer [3]) werden 200 ccm Bier in einer Porcellanschale im Wasserbade erwärmt, nach Austreibung des Kohlendioxyds mit 5 g Magnesiahydrat versetzt und nun bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. langsam eingedampft. Sobald der Rückstand so zähe geworden ist, dass man ihn mit einem Glasstabe nicht mehr umrühren kann, nimmt man die Schale vom Bade und bringt ungefähr 100 ccm absoluten Alkohols hinein, rührt die Masse mittelst eines Pistills zu einem feinen Staube an und lässt sie dann $^1/_2$ Stunde mit dem Alkohol stehen. Dann giesst man den Alkohol durch ein Filter in ein geräumiges Becherglas (ungefähr 1 Liter fassend) und behandelt den Rückstand noch zweimal mit ungefähr 30 bis 50 ccm Alkohol. Schliesslich bringt man den ganzen Rückstand aufs Filter und wäscht ihn hier mit noch 50 ccm Alkohol nach. Nun giesst man unter Umrühren mit einem grossen Glasstabe ungefähr 700 ccm Aether hinein, es erfolgt sofort ein Niederschlag, den man in eine grosse Schale abfiltrirt. Das Filter wird mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und $3^1/_2$ Thln. Aether nachgewaschen. (Entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern nur eine Trübung, so muss man 24 Stunden stehen lassen.)

Das ätherische Filtrat lässt man 12 bis 18 Stunden zur freiwilligen Verdunstung des Aethers stehen, dampft dann die alkoholische Flüssig-

---

[1]) Man gebraucht dazu mit Vortheil die aus Pergamentpapier hergestellten künstlichen Wurstdärme.

[2]) Steiner, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1879, S. 244.

[3]) Griessmayer, Die Verfälschungen der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel, 1880, S. 67.

keit bis auf ein kleines Volumen ein, bringt dieses in eine kleine Glas- oder Porcellanschale (wo möglich mit Wänden, welche mit dem Boden einen rechten Winkel bilden) unter Nachspülen mit absolutem Alkohol und dampft zur Syrupsconsistenz ein. Dann bringt man das Schälchen unter den Recipienten einer Luftpumpe, lässt 24 Stunden stehen, behandelt darauf den Rückstand unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstabe mit ungefähr 10 bis 15 ccm absolutem (durch Kupfervitriol entwässertem) Alkohol, filtrirt durch ein ganz kleines Filterchen, das man mit absolutem Alkohol nachwäscht, in eine ähnliche Schale, dampft wieder auf dem Wasserbade, schliesslich im Recipienten ein und wägt. „Es fand sich, dass der Glyceringehalt der Biere zwischen 0,02 bis 0,05 Proc. schwankt. Bei einem Gehalt von über 0,06 Proc. liegt offenbar künstlicher Glycerinzusatz vor!“ Nach den bisher im Biere gefundenen Glycerinmengen sind die angegebenen Werthe offenbar zu niedrig, doch dürfte der Fehler nicht ausschliesslich durch die unvollständige Extraction des Glycerins nach dieser Methode bedingt sein.

Das Verfahren von Clausnizer[1]) ist im Ganzen etwas einfacher und soll unter Berücksichtigung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln die zuverlässigsten Zahlen geben.

50 ccm Bier werden auf dem Wasserbade in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald das Kohlendioxyd entwichen, mit circa 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von ungefähr 10 g grob gepulvertem Marmor (Bolus würde wohl auch verwendet werden können; d. Ref.) unter öfterem Umrühren und Zertheilen der sich bildenden Klümpchen vollends getrocknet, bis die Masse klingend hart ist. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener aliquoter Theil desselben ($^2/_3$ bis $^3/_4$) im Extractionsapparat mit 20 ccm Alkohol von 88 bis 90 Proc. vier bis sechs Stunden lang extrahirt. Den alkoholischen Extract, ungefähr 15 ccm betragend, versetzt man nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreiem Aether; nach einstündigem Absitzenlassen des entstandenen Niederschlags wird durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt, worauf man Niederschlag und Filter mit wasserfreiem Alkoholäther (2 : 3) auswäscht. Das fast farblose Filtrat befreit man im schiefliegenden Kölbchen auf schwach angeheiztem Wasserbade langsam von Aether und Alkohol, zuletzt wird das restirende Glycerin im leicht bedeckten Kölbchen bei 100 bis 110° getrocknet, bis in zwei Stunden eine Gewichtsabnahme von nur noch höchstens 2 mg festzustellen ist. Die Trocknung dauert für gewöhnlich 2 bis 4, in seltenen Fällen, bei abnormem Glyceringehalt der Biere, 4 bis 6 Stunden.

In kritischen Fällen könnte es noch nöthig werden, die Aschenbestimmung im Glycerin auszuführen. Zu diesem Zweck wird das Glycerin mit wenig Wasser behandelt, die Lösung mit den stets in ge-

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 78.

ringer Menge vorhandenen harzartigen, in Wasser unlöslichen Theilchen in eine gewogene Platinschale gespült, eingetrocknet und verascht[1]).

Conservirungsmittel. Der Gehalt eines Bieres an solchen Mitteln wird an den für die betreffenden Substanzen bekannten Reactionen erkannt; wir müssen dieserhalb auf die allgemein analytischen Hand- und Lehrbücher verweisen. Die Abscheidung der in Rede stehenden Substanzen ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil man immer sehr stark gefärbte Lösungen erhält, in welchen später die Farbenreactionen u. s. w. nur schwer zu erkennen sind, abgesehen davon, dass die mitextrahirten normalen Bierbestandtheile manche Modification der ursprünglichen Eigenschaften des gesuchten Körpers und damit Täuschung herbeiführen können. Wir geben deshalb einige Andeutungen für den Nachweis der gewöhnlichen, häufig gebrauchten Conservirungsmittel.

Monocalciumsulfit (saurer schwefligsaurer Kalk) ist, falls nur ganz geringe Mengen verwendet worden sind, schwierig zu erkennen, wie sich der Referent durch zahlreiche vergleichende Versuche überzeugte. Die Reaction auf Schwefeldioxyd, wie sie beim geschwefelten Hopfen mit Erfolg Anwendung findet, giebt hier den gewünschten Aufschluss nicht, denn es scheint in dem complicirten Gemenge, als welches das Bier erscheint, das Schwefeldioxyd nicht so leicht durch den Wasserstoff in statu nascendi umgesetzt zu werden wie im wässerigen Hopfenauszuge. Bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs entsteht aber in jedem Bier Schwefelwasserstoff und die Prüfungsmethode verliert dadurch ihre Zuverlässigkeit.

Am besten führt man, wenn es sich um Prüfung eines Bieres auf Schwefligsäure handelt, gleich einen quantitativen Versuch in folgender Weise[2]) aus: In ein circa 400 ccm fassendes Kochkölbchen, welches mit einem Kühler und einer zweckentsprechenden Vorlage in Verbindung gebracht ist, füllt man 100 ccm Bier, das man vor der Destillation ansäuert. Die Vorlage wird mit 25 bis 30 ccm Bromwasser oder Jodlösung (5 g J und 7,5 g KJ im Liter Wasser) beschickt. Man destillirt im Kohlendioxydstrom etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird mit Salzsäure versetzt, kurze Zeit erhitzt und mit Baryumchlorid die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt.

Erhält man keine wägbare Menge eines Niederschlages, so war das Bier frei von Calciumsulfit bezw. von Schwefligsäure. Unter Umständen wird ein sehr geringer Niederschlag erhalten, auch dann, wenn das Bier nicht mit Calciumsulfit versetzt war. Dieser Erscheinung begegnet man, wenn geschwefelte Hopfen zum Brauen verwendet worden sind.

---

[1]) Törring bedient sich neuerdings zur Glycerinbestimmung einer Methode, welche auf der Gewinnung des Reinglycerins durch Destillation und Ueberführung desselben behufs Wägung in den Benzoësäureäther beruht (Landw. Versuchst. XXXVI, 29).

[2]) L. Aubry, Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1883, S. 145.

Jedoch ist in diesem Falle die in das Bier gelangende Schwefligsäure nur eine äusserst geringe.

Salicylsäure oder Natriumsalicylat lässt sich in den geringsten Mengen nachweisen, wenn man das mit Salzsäure angesäuerte Bier mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung auf sehr verdünntes Eisenchlorid giesst; an der Berührungszone tritt dann die bekannte violette Färbung auf; oder man dialysirt eine kleine Menge mit Salzsäure angesäuertes Bier (etwa 100 ccm) und prüft das Dialysat mit Eisenchlorid. Salicylsäure geht sehr rasch durch die Membran hindurch, noch bevor grössere Mengen der färbenden Bestandtheile übergehen können. Im Falle des Vorhandenseins von sehr wenig Salicylsäure engt man das Dialysat vor dem Zusatz von Eisenchlorid etwas ein, oder bringt es ganz zur Trockne und nimmt aus dem Rückstande die Salicylsäure mit etwas Alkohol oder Aether auf.

Farbstoffe. Man beobachtet häufig, dass Biere künstlich dunkler gefärbt werden. Diese Manipulation wird da geübt, wo der Geschmack des Publicums den dunklen Bieren sich zuneigt und der Brauer häufig die verlangte Farbe durch natürliche Bräunung des Malzes nicht mehr zu erreichen vermag. Man verwendet dazu unschädliche Mittel, als: Farbmalz (in einem Röster stärker geröstetes Malz, welches einem stark gebrannten Kaffee gleicht), Couleur (Auflösung von gebranntem Zucker); wohl selten Lakritzensaft (sogenannter Bärenzucker) u. s. w.

Künstlich mit Couleur und dergleichen gefärbte Biere machen nicht selten einen gelblichen Schaum beim Einschenken in ein farbloses Glas, wogegen natürlich gefärbtes Bier, selbst solches mit geringem Zusatz von Farbmalz, einen rein weissen Schaum giebt. Eine alkoholische Lösung von Ammonsulfat lässt in kürzester Zeit künstliche Farbstoffe erkennen. Schüttelt man nämlich in einem cylinderförmigen Gefäss Bier mit dem doppelten Volumen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Ammonsulfat, so bilden sich beim nachfolgenden ruhigen Stehen zwei Schichten, deren untere, wenn das Bier künstlich gefärbt war, mehr oder weniger dunkelbraun erscheint. Das natürlich gefärbte Bier zeigt eine obere gefärbte und eine untere ganz wenig gefärbte Schicht.

Süssholz. Zum Nachweis einer Süssholzverwendung wird nach Kayser 1 l Bier auf die Hälfte eingedunstet, und nach dem Erkalten mit einer concentrirten Bleizuckerung bis zur völligen Ausfällung aller durch Bleizucker fällbaren Stoffe versetzt. Man lässt jetzt am besten 12 bis 24 Stunden stehen, damit der Niederschlag sich absetzen kann, bringt ihn dann auf ein Faltenfilter und wäscht so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Filtrat durch Schwefelsäure nur noch schwach getrübt wird. Hierauf spült man den Bleiniederschlag mit Wasser vom Filter in einen Kochkolben und zwar so, dass das Ganze etwa 300 bis 400 ccm beträgt. Man erhitzt dann während einer Stunde im Dampfbade und leitet in die noch heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zerlegung

der Bleiverbindungen. Alsdann lässt man völlig erkalten, während man mehrere Male tüchtig schüttelt, bringt den Niederschlag von Schwefelblei auf ein Faltenfilter, lässt die Flüssigkeit ablaufen und wäscht so lange aus, bis das Filtrat frei von Schwefelwasserstoff ist. Das auf dem Filter verbleibende Bleisulfid enthält die Glycyrrhizinsäure des Süssholzes. Nach dem Auswaschen spült man das Schwefelblei mit 150 bis 200 ccm 20 grädigem Weingeist in einen Kochkolben, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat wird von Weingeist befreit und auf einige Cubikcentimeter eingedunstet, hierauf mit einigen Tropfen verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch die blassgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braungelbe übergeht; man dunstet dann zur Trockne ein, nimmt mit 23 ccm Wasser den Rückstand auf und filtrirt durch ein kleines Faltenfilterchen. Das Filtrat besitzt, selbst wenn weniger als 1 g Süssholz auf 1 l Bier verwendet worden ist, den charakteristischen süssen Geschmack des Süssholzes; beim Ansäuern mit einem Tropfen Salzsäure und nach dem Erhitzen im Wasserbade tritt eine braune, flockig-harzige Ausscheidung (Glycyrrhetin) auf; das Filtrat hiervon reducirt Fehling'sche Lösung (Glycyrrhizinzucker?). Behandelt man Bier ohne Süssholzzusatz in gleicher Weise, so erhält man einen Rückstand, welcher keinen oder einen schwach bitterlichen Geschmack besitzt; die Behandlung mit Salzsäure ergiebt keine oder nur eine weissliche Trübung.

Alkaloide und fremde Bitterstoffe. Auf diese prüft man nach der Dragendorff'schen Methode [1]).

Ein häufig vermuthetes Hopfensurrogat ist Colchicin; man hat aber besonders im Auge zu behalten, dass in jedem guten Biere [2]) normale Bestandtheile vorkommen, welche in ähnlicher Weise wie das Colchicin abgeschieden werden und welche manche der für Colchicin zu Gebote stehenden Reactionen theilen. Zur Prüfung auf Colchicin kann man mit Vortheil folgendes Verfahren anwenden. $1^1/_2$ bis 2 l Bier werden durch Schütteln, Erwärmen oder Filtriren von Kohlendioxyd befreit und dann so lange mit basischem Bleiacetat versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; letzterer wird rasch abfiltrirt. Aus dem Filtrat ist die geringe Menge Bleiüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu entfernen. Das Filtrat wird mit Ammonhydroxyd fast vollständig neutralisirt und die Flüssigkeit im Wasserbade auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Vor dem Verdunsten wird der Geschmack einiger Tropfen der Flüssigkeit geprüft. Da fast alle Bestandtheile des Bieres, welche vom Hopfen

[1]) Speyer, Beiträge zum gerichtlichen chemischen Nachweis des Colchicins. Dorpat 1877. Dragendorff, Beiträge zur gerichtlichen Chemie. Petersburg 1871. Dragendorff, Ueber Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere. Archiv für Pharmacie, April und Mai 1874. Dragendorff, Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften, 2. Aufl., Petersburg 1876.

[2]) Der bayerische Bierbrauer 12, 1877.

stammen, durch Bleiacetat gefällt werden, so muss bei richtigem Arbeiten aus unverfälschtem Biere eine Flüssigkeit hervorgehen, welche bei Anwendung einiger Tropfen nicht bitter schmeckt. Quassiabitter und einige andere Hopfensurrogate werden durch Bleiacetat ebensowenig wie das Colchicin niedergeschlagen, bleiben demnach in der Flüssigkeit und machen sie bitterschmeckend. Da indess das Bitter des Colchicins nicht sehr bedeutend ist, so muss, um jeden Verdacht zu beseitigen, wie folgt weiter fortgefahren werden. Die eingedampfte Flüssigkeit wird mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, wodurch das Dextrin und andere Bierbestandtheile, aber nicht fremde Bitterstoffe niedergeschlagen werden. Nach einiger Zeit wird filtrirt und aus dem Filtrat der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Benzin geschüttelt und dann stehen gelassen, bis das Benzin sich abgetrennt hat. Letzteres wird abgenommen, worauf man den Rückstand nochmals mit Benzin ausschüttelt. Durch das Benzin werden dem Biere bedeutende Mengen normaler Bestandtheile entzogen, während das Colchicin aus der wässerigen, sauer reagirenden Flüssigkeit höchstens spurenweise übergeht. (In Benzin löst sich Brucin, Strychnin, Colocynthin.) Die vom Benzin abgeschiedene und von dem anhaftenden Benzin durch Verdunsten befreite Flüssigkeit wird so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, als noch etwas aufgenommen wird. Ist Colchicin zugegen, so geht es in das Chloroform über. Im Abdampfrückstande findet sich das Colchicin gemengt mit einem im Biere normal vorkommenden Körper, Lupulin genannt. Beide sind in heissem Wasser löslich, werden aus der Lösung durch Jodjodkalium, Brombromkalium, Chlorwasser, Gerbsäure, Pikrinsäure, Goldchlorid und — wenigstens bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure — durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumbismuthjodid, Phosphormolybdänsäure etc. gefällt und lösen sich in concentrirter reiner Schwefelsäure mit guttigelber Farbe, die auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure vorübergehend blau und dann rosaroth wird. Beide Stoffe unterscheiden sich jedoch dadurch, dass die Colchicinlösung, sobald die durch Schwefel- und Salpetersäure bewirkte Färbung verschwunden ist, durch concentrirte Kalilauge schön kirsch- bis blutroth wird, eine Reaction, welche mit den aus dem Biere stammenden Substanzen nicht eintritt. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass aus Fällungen, welche auf Zusatz von Gerbsäure zu den unter Erwärmen erhaltenen wässerigen Lösungen der Rückstände von Chloroformausschüttelungen entstehen, durch Kochen mit Bleioxyd oder Alkohol nur das Colchicin, nicht aber der Bierbestandtheil gelöst wird.

Der harzige Rückstand von der Benzinausschüttelung soll beim Ausziehen mit warmem Wasser an diese keine bitter schmeckenden Bestandtheile abgeben. Würde die Lösung stark bitter schmecken, so wäre auf Quassiin, Menyanthin, Pikrinsäure, Gentipikrin, Absynthin etc. zu prüfen.

Der allgemeine Gang der Prüfung auf Alkaloide von Dragendorff ist nach Wittstein[1]) ungefähr folgender: Man dampft 1 bis 2 Liter Bier bis zum dicken Syrup ein, welchen man mit dem fünffachen Gewicht Weingeist von 93 bis 95 Proc. in mehreren Portionen extrahirt. Um die Extraction zu befördern, kann man mit Vortheil dem Syrup Bolus oder Quarzsand, auch feines Glaspulver beimengen und die Masse in einem continuirlichen Extractionsapparate behandeln, wodurch man mit geringeren Quantitäten Alkohol und rascher zum Ziele gelangt. Das Alkoholfiltrat wird bei mässiger Wärme abdestillirt und der rückständige Syrup mit dem sechsfachen Gewicht reinen farblosen Benzins (80° C. Siedepunkt) ausgeschüttelt. Der Rückstand wird noch einmal mit Benzin behandelt, worauf man die vereinigten Benzinlösungen bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Das Hinterbleibende kann Strychnin, Brucin, Colchicin, Colocynthin und aus dem Hopfen stammendes Lupulin enthalten. Dasselbe wird in drei Schälchen vertheilt. Zur ersten Probe wird Salpetersäure von 1,33 bis 1,40 specif. Gewicht hinzugefügt, welche Brucin durch eine starke Rothfärbung anzeigt, während eine violette Farbe auf Colchicin schliessen lässt. Die letztere Reaction wird jedoch vom Lupulin getheilt, weshalb in diesem Falle vorsichtig in der vorhergehend angegebenen Weise geprüft werden muss. Die zweite Probe erhält einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Colocynthin rothe Färbung hervorbringt; zur dritten Probe bringt man concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat, die etwa vorhandenes Strychnin durch intensiv purpurviolette Färbung erkennen lassen.

Den noch etwas Benzin enthaltenden Ausschüttelungsrückstand befreit man vom Benzin durch mässiges Erwärmen und schüttelt dann wiederholt mit Amylalkohol aus. Dieser Auszug darf nicht stark gelb gefärbt sein und auch nicht bitter schmecken; sollte dies aber dennoch der Fall sein, so wäre Pikrotoxin oder Aloë zu vermuthen. Durch Verdampfen der Amylalkohollösung auf einer Glasplatte oder auf einem flachen Uhrschälchen erhält man Pikrotoxin in Form von feinen, weissen, krystallinischen Ausscheidungen. Die Aloë hinterbleibt als unkrystallinischer, gelber, safranartig riechender Rückstand. Aus dem Rückstand der Amylalkoholausschüttelung entfernt man den letzteren mit Filtrirpapier, um dann mit Aether auszuschütteln. Die ätherische Lösung wird verdunstet und zum Rückstand derselben concentrirte Schwefelsäure gegeben; entsteht eine Braunfärbung, welche bald durch Roth in Blauviolett übergeht, so ist Absynthiin zugegen.

Im Rückstand von der Aetherausschüttelung kann nun noch auf Gentipikrin, Quassiin und Menyanthin geprüft werden. Er wird zunächst in Wasser gelöst und filtrirt. Schmeckt die Lösung bitter, so ist der Rückstand verdächtig, da das Hopfenbitter in der Regel durch die

[1]) Nahrungs- und Genussmittellehre, S. 26.

vorhergegangenen Ausschüttelungen entfernt ist. Zu einem Theil der eingedampften Lösung giebt man nach dem Erkalten concentrirte Schwefelsäure; sofern eine gelbbraune, allmälig violett werdende Färbung sichtbar wird, ist Menyanthin zugegen, bleibt dagegen der Rückstand unverändert und färbt sich beim Erwärmen roth, so ist Gentipikrin zugegen. Zur Bestätigung des Vorhandenseins eines der beiden letztgenannten Bitterstoffe versetzt man einen Theil der wässerigen Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und erwärmt; es entsteht dann ein Silberspiegel. Schmeckt die Lösung stark bitter und erzeugt keinen Silberspiegel, so wäre der Verdacht des Vorhandenseins von Quassiin begründet.

Im Fall man irgend eine zustimmende Reaction erhalten hat, muss man immer noch weitere bestätigende Reagentien anwenden, auch kann es nicht genug empfohlen werden, vergleichende Versuche mit bestimmt unverfälschtem Biere anzustellen.

Um Pikrinsäure im Biere sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat sich nach Fleck[1]) folgendes Verfahren bewährt: Man dampft 500 ccm des zu untersuchenden Bieres zur Syrupconsistenz ein und versetzt mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zur Trockne. Der Verdampfungsrückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, so lange es gefärbt erscheint, das Wasser wird eingedampft und dieser Verdampfungsrückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Pikrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Chloroform oder mit Benzol behandelt und der Auszug in einer tarirten Schale verdunstet.

Griessmayer[2]) beschreibt eine von Vitali angegebene rasche Probe auf Pikrinsäure: Man schüttelt 10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol, verdunstet die abgehobene Amylalkoholschicht und behandelt den Rückstand mit Cyankalium oder Ammonsulfid in der Wärme; wird derselbe hierdurch blutroth, so ist Pikrinsäure zugegen. Auch kann man den Rückstand mit Traubenzucker und Natronlauge kochen, in welchem Falle bei Gegenwart der Pikrinsäure ebenfalls blutrothe Färbung eintritt. Ueber den Grad der Empfindlichkeit der Reaction finden sich keine Angaben; unsere Versuche sprechen gegen eine genügend grosse Empfindlichkeit.

Die bekannte Wollfärbemethode zum Pikrinsäurenachweis im Biere erwies sich als unzuverlässig[3]).

Nebenerzeugnisse und **Abfälle.** 1) Hopfenrückstände; 2) Maischrückstände: Treber, Oberteig, Glattwasser; 3) Malz-

---

1) Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker 1880, S. 77.
2) Griessmayer, Die Verfälschung der Nahrungsmittel, S. 69.
3) Siehe Fleck, a. a. O.

keime; 4) Hefe; 5) Fassgeläger. Bei 1) bis 3) kann es sich handeln um Ermittelung des Futterwerthes, für 1) etwa auch noch des Düngerwerthes, bei 5) ausschliesslich des Dungwerthes. Der bezügliche Gang der Untersuchung findet sich in Anleitungen zur Untersuchung der landwirthschaftlich wichtigen Stoffe [1]).

Treber. Ein geringer Antheil der Stärke entgeht beim Maischprocess stets der Aufschliessung. Treber enthalten daher stets mehr oder weniger Stärke. Für die quantitative Bestimmung derselben in den Trebern empfiehlt sich die neue Methode von Märcker.

Anderenfalls kann die Frage gestellt werden: ob aus dem Malze alle Extractbestandtheile ausgezogen sind, oder mit anderen Worten, ob daraus die höchst mögliche Ausbeute erzielt ist? Um darüber Aufschluss zu erhalten, macht man mit den Trebern einen Maischversuch, bedient sich zu demselben aber an Stelle des Wassers eines genau gemessenen Volumens eines kalt bereiteten Malzauszuges, von dem man den Gehalt an Extractbestandtheilen zuvor ermittelt hat, oder reiner Diastase.

Hefe. Die Hefe wird in Brauereien zur Vergährung der zuckerhaltigen Würze benutzt. Sie wird als Product vorhergegangener Gährungen gewonnen und bildet als Stell- oder Satzhefe einen Handelsartikel für Brauereien.

Die Untersuchung der Hefe auf ihre Brauchbarkeit zur Erzeugung gesunden Bieres beschränkt sich auf die Bestimmung ihrer physikalischen und physiologischen Eigenschaften: Grösse und Form der Zellen, Beschaffenheit des Zellinhaltes, das Verhältniss der vorhandenen lebensfähigen Zellen zu den abgestorbenen, etwa schon in Zersetzung übergegangenen, Bacterien; was nur mit Hülfe des Mikroskops und der physiologischen Analyse geschehen kann. Ein praktisches Kennzeichen einer guten Hefe ist die Eigenschaft, sich im Wasser leicht zu einer compacten, nicht suppigen, Masse zu Boden zu setzen. Ausserdem geben über die Fortpflanzungsfähigkeit der Hefe Culturversuche im kleinen Maassstabe Aufschluss. Man wendet Kölbchen von circa 100 bis 200 ccm Raumgehalt an, füllt dieselben bis höchstens $^2/_3$ mit klarer Tropfsackwürze (aus der Brauerei, in welcher die Hefe verwendet wird) an, kocht kurze Zeit und überbindet noch während des Kochens den Kolbenhals mit Filtrirpapier, welches man vorher durch eine Flamme gezogen hat [2]). Die so vorbereiteten Kolben stellt man nach dem Erkalten in der Weise mit Hefe an, dass man kleine Mengen Hefe mittelst eines Glasröhrchens oder eines Stückchens Platindraht unter die nur kurz gelüftete Kappe fallen lässt und die Kolben dann gleich wieder sorgfältig verbindet. Dabei ist wesentlich, dass eine grössere Anzahl von Parallel-

---

[1]) Z. B. Wolff, E., Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthschaftl. wichtiger Stoffe etc., Berlin.

[2]) Siehe Pasteur's: Études sur le Vin, Études sur la Bière etc.

proben mit ein und derselben Hefe angestellt werden, weil man nur dann eine Garantie für das Gelingen hat. Die Proben stellt man alle in einem gleichmässig temperirten Zimmer oder sonstigen Raume zur Beobachtung auf [1]). Da die normale Gährung von verschiedenen Factoren bedingt ist, worunter hauptsächlich die jeweilige Zusammensetzung der Nährlösung (Würze) und die Reinheit und Lebensfähigkeit des Fermentes von hervorragendem Einfluss sind, so müssen diese Momente bei allen Versuchen dem Versuchsansteller vor Augen schweben; derselbe hat, nachdem sichere chemische Anhaltspunkte bis jetzt noch wenig vorhanden sind, immer empirisch unter Nachahmung bekannter Vornahmen des Betriebes und vor allem vergleichend zu arbeiten. Der Vergährungsgrad der Würze nach vollendeter Gährung, die Hefevermehrung aus dem Trockengewichte der erzeugten Hefe oder Anzahl entstandener Hefezellen [2]) u. s. w. bieten zum Theil Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Hefe.

Ueber die Reinheit der Hefe, d. h. Freiheit von wilden Hefen, kann nur eine umständliche botanische Untersuchung Aufschluss geben [3]).

Eine Hefe, welche chemisch analysirt werden soll, muss von den in derselben vorhandenen Ausscheidungen der Würze (Kräusenharz) durch Sieben befreit werden. Man rührt sie mit nicht zu viel Wasser gleichmässig durch und schüttelt den Brei durch ein feines Haar- oder Messingsieb, welches nur die Hefezellen (Bacterien etc.) durchlässt; ein Sieb mit 1500 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter ist hinreichend fein. Die gesiebte Hefe stellt man auf Eis oder in eine Kältemischung, wo sie sich rasch genug absetzt. Der erhaltene dickbreiige Bodensatz wird auf porösen Porcellanplatten oder Gypsplatten ausgestrichen und, wenn der grösste Theil der Flüssigkeit abgesaugt ist, bei nicht über 100° C. so weit getrocknet, dass die Masse sich pulvern lässt. Das feine Pulver wird zur Analyse verwendet, nachdem man, weil es nicht absolut trocken ist, behufs Berechnung der Ergebnisse auf Trockensubstanz in einer Probe den Wassergehalt bestimmt hat.

Zur Beurtheilung der Hefe, auch für Brauzwecke, dürfte vielleicht in manchen Fällen eine Gährkraftbestimmung, wie solche für Bäckerhefe angewendet wird, brauchbare Anhaltspunkte geben; doch fehlt es darüber noch an Erfahrungen.

Käufliche Hefe (Presshefe) ist häufig auf verschiedene Beimengungen, wie Mehl, Gyps, Bolus etc., zu prüfen. Solche Prüfungen bieten dem Analytiker keine besonderen Schwierigkeiten.

---

[1]) Solche Gährproben eignen sich vorzüglich auch zur mikroskopischen Prüfung der Hefe, müssen aber mit der grössten Vorsicht gemacht werden, um secundäre Infectionen auszuschliessen.

[2]) Nach der Zählmethode, siehe Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1878, p. 22, Kopenhagen; ferner Zeitschrift für Spiritusindustrie 1880, Nr. 1 ff.

[3]) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1886, p. 88, Kopenhagen; daraus in Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1886, S. 241; A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie. Berlin, Parey.

Anhang. Tabelle zur Dextrose-Bestimmung mit Hülfe der Fehling'schen Lösung nach der Methode Reischauer-Kruis.

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
6,00	4829,0	289 740	5,67	4835,7	274 184	5,34	4843,5	258 643	5,01	4852,3	243 100
5,99	2	289 269	6	9	273 712	3	7	258 169	5,00	6	242 630
8	4	288 798	5	4836,1	273 240	2	4844,0	257 701	4,99	9	242 160
7	6	288 327	4	4	272 773	1	2	257 227	8	4853,2	241 689
6	8	287 856	3	6	272 300	5,30	5	256 758	7	5	241 219
5	4830,0	287 385	2	8	271 828	5,29	7	256 285	6	8	240 749
4	2	286 914	1	4837,0	271 356	8	4845,0	255 816	5	4854,1	240 278
3	4	286 443	5,60	4837,3	270 889	7	2	255 342	4	4	239 807
2	6	285 971	5,59	5	270 416	6	5	254 873	3	7	239 337
1	8	285 500	8	7	269 944	5	8	254 404	2	4855,0	238 866
5,90	4831,0	285 029	7	9	269 471	4	4846,0	253 930	1	3	238 395
5,89	2	284 558	6	4838,2	269 004	3	3	253 461	4,90	6	237 924
8	4	284 086	5	4	268 531	2	6	252 992	4,89	9	237 453
7	6	283 615	4	6	268 058	1	8	252 518	8	4856,2	236 982
6	8	283 143	3	9	267 591	5,20	4847,1	251 049	7	5	236 511
5	4832,0	282 572	2	4839,1	267 118	5,19	3	251 575	6	9	236 045
4	2	282 200	1	3	266 645	8	6	251 106	5	4857,2	235 574
3	4	281 729	5,50	6	266 178	7	9	250 636	4	5	235 103
2	6	281 257	5,49	8	265 705	6	4848,2	250 167	3	8	234 632
1	8	280 786	8	4840,0	265 232	5	4	249 693	2	4858,1	234 160
5,80	4833,0	280 314	7	3	264 764	4	7	249 232	1	5	233 694
5,79	2	279 842	6	5	264 291	3	4849,0	248 754	4,80	8	233 222
8	4	279 370	5	8	263 824	2	2	248 279	4,79	4859,1	232 751
7	6	278 899	4	4841,0	263 350	1	5	247 809	8	4	232 279
6	8	278 427	3	2	262 877	5,10	8	247 340	7	8	231 812
5	4834,0	277 955	2	5	262 409	5,09	4850,0	246 865	6	4860,1	231 341
4	2	277 483	1	7	261 936	8	3	246 395	5	5	230 874
3	4	277 011	5,40	4842,0	261 468	7	6	245 925	4	8	230 402
2	6	276 539	5,39	2	260 994	6	9	245 455	3	4861,1	229 930
1	8	276 067	8	5	260 526	5	4851,1	244 980	2	5	229 463
5,70	4835,1	275 601	7	7	260 053	4	4	244 510	1	8	228 991
5,69	3	275 128	6	4843,0	259 585	3	7	244 040	4,70	4862,2	228 523
8	5	274 656	5	2	259 111	2	4852,0	243 570	4,69	5	228 051

a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
1,64	5310,6	087 094	1,47	5386,3	079 179	1,31	5470,7	071 666	1,15	5574,7	064 109
3	5314,7	086 630	6	5391,1	078 710	1,30	5476,6	071 196	4	5582,6	063 642
2	5318,9	086 166	5	5396,0	078 242	1,29	5482,6	070 725	3	5590,8	063 176
1	5323,1	085 702	4	5400,9	077 773	8	5488,6	070 254	2	5599,3	062 712
1,60	5327,3	085 237	3	5405,9	077 304	7	5494,7	069 783	1	5607,8	062 246
1,59	5331,6	084 772	2	5410,9	076 835	6	5500,9	069 311	1,10	5616,3	061 779
8	5335,9	084 307	1	5416,0	076 366	5	5513,4	068 839	1,09	5625,0	061 312
7	5340,3	083 843	1,40	5421,1	075 895	4	5507,1	068 366	8	5634,0	060 847
6	5344,7	083 377	1,39	5426,3	075 425	3	5519,7	067 892	7	5643,0	060 380
5	5349,1	082 911	8	5431,5	074 955	2	5526,1	067 418	6	5652,0	059 911
4	5353,6	082 445	7	5436,8	074 484	1	5532,5	066 943	5	5662,2	059 453
3	5358,1	081 979	6	5442,2	074 014	1,20	5539,0	066 468	4	5673,0	058 999
2	5362,7	081 513	5	5447,7	073 544	1,19	5545,7	065 994	3	5684,0	058 545
1	5367,3	081 046	4	5453,3	073 074	8	5552,6	065 521	2	5695,0	058 089
1,50	5372,0	080 580	3	5459,0	072 605	7	5559,8	065 060	1	5707,0	057 641
1,49	5376,7	080 113	2	5464,8	072 135	6	5567,1	064 578	1,00	5720,1	057 274
8	5381,5	079 646									

Extracttabelle für Würze und Bier.

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g
1,0000	0,00	0,00	1,0044	1,15	1,16	1,0088	2,28	2,30
1,0001	0,03	0,03	1,0045	1,18	1,19	1,0089	2,30	2,32
1,0002	0,05	0,05	1,0046	1,21	1,22	1,0090	2,33	2,35
1,0003	0,08	0,08	1,0047	1,23	1,24	1,0091	2,35	2,37
1,0004	0,10	0,10	1,0048	1,26	1,27	1,0092	2,38	2,40
1,0005	0,13	0,13	1,0049	1,29	1,30	1,0093	2,41	2,43
1,0006	0,16	0,16	1,0050	1,31	1,32	1,0094	2,43	2,45
1,0007	0,18	0,18	1,0051	1,34	1,35	1,0095	2,46	2,48
1,0008	0,21	0,21	1,0052	1,36	1,37	1,0096	2,48	2,50
1,0009	0,24	0,24	1,0053	1,39	1,40	1,0097	2,51	2,53
1,0010	0,26	0,26	1,0054	1,41	1,42	1,0098	2,53	2,55
1,0011	0,29	0,29	1,0055	1,44	1,45	1,0099	2,56	2,59
1,0012	0,31	0,31	1,0056	1,46	1,47	1,0100	2,58	2,61
1,0013	0,34	0,34	1,0057	1,49	1,50	1,0101	2,61	2,64
1,0014	0,37	0,37	1,0058	1,51	1,52	1,0102	2,64	2,67
1,0015	0,39	0,39	1,0059	1,54	1,55	1,0103	2,66	2,69
1,0016	0,42	0,42	1,0060	1,56	1,57	1,0104	2,69	2,72
1,0017	0,45	0,45	1,0061	1,59	1,60	1,0105	2,71	2,74
1,0018	0,47	0,47	1,0062	1,62	1,63	1,0106	2,74	2,77
1,0019	0,50	0,50	1,0063	1,64	1,65	1,0107	2,76	2,79
1,0020	0,52	0,52	1,0064	1,67	1,68	1,0108	2,79	2,82
1,0021	0,55	0,55	1,0065	1,69	1,70	1,0109	2,82	2,85
1,0022	0,58	0,58	1,0066	1,72	1,73	1,0110	2,84	2,87
1,0023	0,60	0,60	1,0067	1,74	1,75	1,0111	2,87	2,90
1,0024	0,63	0,63	1,0068	1,77	1,78	1,0112	2,89	2,92
1,0025	0,66	0,66	1,0069	1,79	1,80	1,0113	2,92	2,95
1,0026	0,68	0,68	1,0070	1,82	1,83	1,0114	2,94	2,97
1,0027	0,71	0,71	1,0071	1,84	1,85	1,0115	2,97	3,00
1,0028	0,73	0,73	1,0072	1,87	1,88	1,0116	2,99	3,02
1,0029	0,76	0,76	1,0073	1,90	1,91	1,0117	3,02	3,06
1,0030	0,79	0,79	1,0074	1,92	1,93	1,0118	3,05	3,09
1,0031	0,81	0,81	1,0075	1,95	1,96	1,0119	3,07	3,11
1,0032	0,84	0,84	1,0076	1,97	1,98	1,0120	3,10	3,14
1,0033	0,87	0,87	1,0077	2,00	2,02	1,0121	3,12	3,16
1,0034	0,89	0,89	1,0078	2,02	2,04	1,0122	3,15	3,19
1,0035	0,92	0,92	1,0079	2,05	2,07	1,0123	3,17	3,21
1,0036	0,94	0,94	1,0080	2,07	2,09	1,0124	3,20	3,24
1,0037	0,97	0,97	1,0081	2,10	2,12	1,0125	3,23	3,27
1,0038	1,00	1,00	1,0082	2,12	2,14	1,0126	3,25	3,29
1,0039	1,02	1,02	1,0083	2,15	2,17	1,0127	3,28	3,32
1,0040	1,05	1,05	1,0084	2,17	2,19	1,0128	3,30	3,34
1,0041	1,08	1,08	1,0085	2,20	2,22	1,0129	3,33	3,37
1,0042	1,10	1,10	1,0086	2,23	2,25	1,0130	3,35	3,39
1,0043	1,13	1,13	1,0087	2,25	2,27	1,0131	3,38	3,42

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	100 ccm dieser Würze g
1,0132	3,41	3,46	1,0182	4,71	4,80	1,0232	5,99	6,13
1,0133	3,43	3,48	1,0183	4,74	4,83	1,0233	6,02	6,16
1,0134	3,46	3,51	1,0184	4,77	4,86	1,0234	6,04	6,18
1,0135	3,48	3,53	1,0185	4,79	4,88	1,0235	6,07	6,21
1,0136	3,51	3,56	1,0186	4,82	4,91	1,0236	6,09	6,23
1,0137	3,54	3,59	1,0187	4,85	4,94	1,0237	6,11	6,25
1,0138	3,56	3,61	1,0188	4,88	4,97	1,0238	6,14	6,29
1,0139	3,59	3,64	1,0189	4,90	4,99	1,0239	6,16	6,31
1,0140	3,61	3,66	1,0190	4,93	5,02	1,0240	6,19	6,34
1,0141	3,64	3,69	1,0191	4,96	5,05	1,0241	6,21	6,36
1,0142	3,66	3,71	1,0192	4,98	5,08	1,0242	6,24	6,39
1,0143	3,69	3,74	1,0193	5,01	5,11	1,0243	6,26	6,41
1,0144	3,72	3,77	1,0194	5,04	5,14	1,0244	6,29	6,44
1,0145	3,74	3,79	1,0195	5,06	5,16	1,0245	6,31	6,46
1,0146	3,77	3,83	1,0196	5,09	5,19	1,0246	6,34	6,50
1,0147	3,79	3,85	1,0197	5,12	5,22	1,0247	6,36	6,52
1,0148	3,82	3,88	1,0198	5,15	5,25	1,0248	6,39	6,55
1,0149	3,85	3,91	1,0190	5,17	5,27	1,0249	6,41	6,57
1,0150	3,87	3,93	1,0200	5,20	5,30	1,0250	6,44	6,60
1,0151	3,90	3,96	1,0201	5,23	5,34	1,0251	6,47	6,63
1,0152	3,92	3,98	1,0202	5,25	5,36	1,0252	6,50	6,66
1,0153	3,95	4,01	1,0203	5,28	5,39	1,0253	6,52	6,68
1,0154	3,97	4,03	1,0204	5,30	5,41	1,0254	6,55	6,72
1,0155	4,00	4,06	1,0205	5,33	5,44	1,0255	6,58	6,75
1,0156	4,03	4,09	1,0206	5,35	5,46	1,0256	6,61	6,78
1,0157	4,05	4,11	1,0207	5,38	5,49	1,0257	6,63	6,80
1,0158	4,08	4,14	1,0208	5,40	5,51	1,0258	6,66	6,83
1,0159	4,10	4,17	1,0209	5,43	5,54	1,0259	6,69	6,86
1,0160	4,13	4,20	1.0210	5,45	5,56	1,0260	6,71	6,88
1,0161	4,16	4,23	1,0211	5,48	5,60	1,0261	6,74	6,92
1,0162	4,18	4,25	1,0212	5,50	5,62	1,0262	6,77	6,95
1,0163	4,21	4,28	1,0213	5,53	5,65	1,0263	6,80	6,98
1,0164	4,23	4,30	1,0214	5,55	5,67	1,0264	6,82	7,00
1,0165	4,26	4,33	1,0215	5,57	5,69	1,0265	6,85	7,03
1,0166	4,28	4,35	1,0216	5,60	5,72	1,0266	6,88	7,06
1,0167	4,31	4,38	1,0217	5,62	5,74	1,0267	6,91	7,09
1,0168	4,34	4,41	1,0218	5,65	5,77	1,0268	6,93	7,12
1,0169	4,36	4,43	1,0219	5,67	5,79	1,0269	6,96	7,15
1,0170	4,39	4,46	1,0220	5,70	5,83	1,0270	6,99	7,18
1,0171	4,42	4,50	1,0221	5,72	5,85	1,0271	7,01	7,20
1,0172	4,44	4,52	1,0222	5,75	5,88	1,0272	7,04	7,23
1,0173	4,47	4,55	1,0223	5,77	5,90	1,0273	7,07	7,26
1,0174	4,50	4,58	1,0224	5,80	5,93	1,0274	7,10	7,29
1,0175	4,53	4,61	1,0225	5,82	5,95	1,0275	7,12	7,32
1,0176	4,55	4,63	1,0226	5,84	5,97	1,0276	7,15	7,35
1,0177	4,58	4,66	1,0227	5,87	6,00	1,0277	7,18	7,38
1,0178	4,61	4,69	1,0228	5,89	6,02	1,0278	7,21	7,41
1,0179	4,63	4,71	1,0229	5,92	6,06	1,0279	7,23	7,43
1,0180	4,66	4,74	1,0230	5,94	6,08	1,0280	7,26	7,46
1,0181	4,69	4,77	1,0231	5,97	6,11	1,0281	7,28	7,48

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze		Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in dieser Würze	
	100 g	100 ccm		100 g	100 ccm		100 g	100 ccm
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0282	7,30	7,51	1,0332	8,45	8,73	1,0382	9,73	10,10
1,0283	7,33	7,54	1,0333	8,48	8,76	1,0383	9,76	10,13
1,0284	7,35	7,56	1,0334	8,51	8,79	1,0384	9,78	10,16
1,0285	7,37	7,58	1,0335	8,53	8,82	1,0385	9,81	10,19
1,0286	7,39	7,60	1,0336	8,56	8,85	1,0386	9,83	10,21
1,0287	7,42	7,63	1,0337	8,59	8,88	1,0387	9,85	10,23
1,0288	7,44	7,65	1,0338	8,61	8,90	1,0388	9,88	10,26
1,0289	7,46	7,68	1,0339	8,64	8,93	1,0389	9,90	10,29
1,0290	7,48	7,70	1,0340	8,67	8,96	1,0390	9,92	10,31
1,0291	7,51	7,73	1,0341	8,70	9,00	1,0391	9,95	10,34
1,0292	7,53	7,75	1,0342	8,72	9,02	1,0392	9,97	10,36
1,0293	7,55	7,77	1,0343	8,75	9,05	1,0393	9,99	10,38
1,0294	7,57	7,79	1,0344	8,78	9,08	1,0394	10,02	10,41
1,0295	7,60	7,82	1,0345	8,80	9,10	1,0395	10,04	10,44
1,0296	7,62	7,85	1,0346	8,83	9,14	1,0396	10,06	10,46
1,0297	7,64	7,87	1,0347	8,86	9,17	1,0397	10,09	10,49
1,0298	7,66	7,89	1,0348	8,88	9,19	1,0398	10,11	10,51
1,0299	7,69	7,92	1,0349	8,91	9,22	1,0399	10,13	10,53
1,0300	7,71	7,94	1,0350	8,94	9,25	1,0400	10,16	10,57
1,0301	7,73	7,96	1,0351	8,97	9,28	1,0401	10,18	10,59
1,0302	7,75	7,98	1,0352	8,99	9,31	1,0402	10,20	10,61
1,0303	7,77	8,01	1,0353	9,02	9,34	1,0403	10,23	10,64
1,0304	7,80	8,04	1,0354	9,05	9,37	1,0404	10,25	10,66
1,0305	7,82	8,06	1,0355	9,07	9,39	1,0405	10,27	10,69
1,0306	7,84	8,08	1,0356	9,10	9,42	1,0406	10,30	10,72
1,0307	7,86	8,10	1,0357	9,13	9,46	1,0407	10,32	10,74
1,0308	7,89	8,13	1,0358	9,15	9,48	1,0408	10,35	10,77
1,0309	7,91	8,15	1,0359	9,18	9,51	1,0409	10,37	10,79
1,0310	7,93	8,18	1,0360	9,21	9,54	1,0410	10,40	10,83
1,0311	7,95	8,20	1,0361	9,24	9,57	1,0411	10,42	10,85
1,0312	7,98	8,23	1,0362	9,26	9,60	1,0412	10,45	10,88
1,0313	8,00	8,25	1,0363	9,29	9,63	1,0413	10,47	10,90
1,0314	8,02	8,27	1,0364	9,31	9,65	1,0414	10,50	10,93
1,0315	8,04	8,29	1,0365	9,34	9,68	1,0415	10,52	10,96
1,0316	8,07	8,33	1,0366	9,36	9,70	1,0416	10,55	10,99
1,0317	8,09	8,35	1,0367	9,38	9,72	1,0417	10,57	11,01
1,0318	8,11	8,37	1,0368	9,41	9,76	1,0418	10,60	11,04
1,0319	8,13	8,39	1,0369	9,43	9,78	1,0419	10,62	11,06
1,0320	8,16	8,42	1,0370	9,45	9,80	1,0420	10,65	11,10
1,0321	8,18	8,44	1,0371	9,48	9,83	1,0421	10 67	11,12
1,0322	8,20	8,46	1,0372	9,50	9,85	1,0422	10,70	11,15
1,0323	8,22	8,49	1,0373	9,52	9,88	1,0423	10,72	11,17
1,0324	8,25	8,52	1,0374	9,55	9,91	1,0424	10,75	11,21
1,0325	8,27	8,54	1,0375	9,57	9,93	1,0425	10,77	11,23
1,0326	8,29	8,56	1,0376	9,59	9,95	1,0426	10,80	11,26
1,0327	8,32	8,59	1,0377	9,62	9,98	1,0427	10,82	11,28
1,0328	8,34	8,61	1,0378	9,64	10,00	1,0428	10,85	11,31
1,0329	8,37	8,65	1,0379	9,66	10,03	1,0429	10,88	11,35
1,0330	8,40	8,68	1,0380	9,69	10,06	1,0430	10,90	11,37
1,0331	8,43	8,71	1,0381	9,71	10,08	1,0431	10,93	11,40

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0432	10,95	11,42	1,0482	12,19	12,78	1,0532	13,41	14,12
1,0433	10,98	11,46	1,0483	12,21	12,80	1,0533	13,43	14,15
1,0434	11,00	11,48	1,0484	12,23	12,82	1,0534	13,46	14,18
1,0435	11,03	11,51	1,0485	12,26	12,85	1,0535	13,48	14,20
1,0436	11,05	11,53	1,0486	12,28	12,88	1,0536	13,51	14,23
1,0437	11,08	11,56	1,0487	12,31	12,91	1,0537	13,53	14,26
1,0438	11,10	11,59	1,0488	12,33	12,93	1,0538	13,56	14,29
1,0439	11,13	11,62	1,0489	12,36	12,96	1,0539	13,58	14,31
1,0440	11,15	11,64	1,0490	12,38	12,99	1,0540	13,61	14,34
1,0441	11,18	11,67	1,0491	12,41	13,02	1,0541	13,63	14,37
1,0442	11,20	11,70	1,0492	12,43	13,04	1,0542	13,66	14,40
1,0443	11,23	11,73	1,0493	12,45	13,06	1,0543	13,68	14,42
1,0444	11,25	11,75	1,0494	12,48	13,10	1,0544	13,71	14,46
1,0445	11,28	11,78	1,0495	12,50	13,12	1,0545	13,73	14,48
1,0446	11,30	11,80	1,0496	12,53	13,15	1,0546	13,76	14,51
1,0447	11,33	11,84	1,0497	12,55	13,17	1,0547	13,78	14,53
1,0448	11,35	11,86	1,0498	12,58	13,21	1,0548	13,81	14,57
1,0449	11,38	11,89	1,0499	12,60	13,23	1,0549	13,83	14,59
1,0450	11,40	11,91	1,0500	12,63	13,26	1,0550	13,86	14,62
1,0451	11,43	11,95	1,0501	12,65	13,28	1,0551	13,88	14,64
1,0452	11,45	11,97	1,0502	12,67	13,31	1,0552	13,91	14,68
1,0453	11,48	12,00	1,0503	12,70	13,34	1,0553	13,93	14,70
1,0454	11,50	12,02	1,0504	12,72	13,36	1,0554	13,96	14,73
1,0455	11,53	12,05	1,0505	12,75	13,39	1,0555	13,98	14,76
1,0456	11,55	12,08	1,0506	12,77	13,42	1,0556	14,01	14,79
1,0457	11,57	12,10	1,0507	12,80	13,45	1,0557	14,03	14,81
1,0458	11,60	12,13	1,0508	12,82	13,47	1,0558	14,06	14,84
1,0459	11,62	12,15	1,0509	12,85	13,50	1,0559	14,08	14,87
1,0460	11,65	12,19	1,0510	12,87	13,53	1,0560	14.11	14,90
1,0461	11,67	12,21	1,0511	12,90	13,56	1,0561	14,13	14,92
1,0462	11,70	12,24	1,0512	12,92	13,58	1,0562	14,16	14,96
1,0463	11,72	12,26	1,0513	12,94	13,60	1,0563	14,18	14,98
1,0464	11,75	12,30	1,0514	12,97	13,64	1,0564	14,21	15,01
1,0465	11,77	12,32	1,0515	12,99	13,66	1,0565	14,23	15,03
1,0466	11,79	12,34	1,0516	13,02	13,69	1,0566	14,26	15,07
1,0467	11,82	12,37	1,0517	13,04	13,71	1,0567	14,28	15,09
1,0468	11,84	12,39	1,0518	13,07	13,75	1,0568	14,31	15,12
1,0469	11,87	12,43	1,0519	13,09	13,77	1,0569	14,33	15,15
1,0470	11,89	12,45	1,0520	13,12	13,80	1,0570	14,36	15,18
1,0471	11,92	12,48	1,0521	13,14	13,82	1,0571	14,38	15,20
1,0472	11,94	12,50	1,0522	13,16	13,85	1,0572	14,41	15,23
1,0473	11,97	12,54	1,0523	13,19	13,88	1,0573	14,44	15,27
1,0474	11,99	12,56	1,0524	13,21	13,90	1,0574	14,46	15,29
1,0475	12,01	12,58	1,0525	13,24	13,94	1,0575	14,49	15,32
1,0476	12,04	12,61	1,0526	13,26	13,96	1,0576	14,52	15,36
1,0477	12,06	12,64	1,0527	13,29	13,99	1,0577	14,54	15,38
1,0478	12,09	12,67	1,0528	13,31	14,01	1,0578	14,57	15,41
1,0479	12,11	12,69	1,0529	13,34	14,05	1,0579	14,59	15,43
1,0480	12,14	12,72	1,0530	13,36	14,07	1,0580	14,62	15,47
1,0481	12,16	12,74	1,0531	13,38	14,09	1,0581	14,65	15,50

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15° C. wiegt, g	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze g	so ist der Extractgehalt in 100 ccm dieser Würze g
1,0582	14,67	15,52	1,0632	15,85	16,85	1,0682	17,03	18,19
1,0583	14,70	15,56	1,0633	15,87	16,87	1,0683	17,06	18,23
1,0584	14,73	15,59	1,0634	15,89	16,90	1,0684	17,08	18,25
1,0585	14,75	15,61	1,0635	15,92	16,93	1,0685	17,11	18,28
1,0586	14,78	15,65	1,0636	15,94	16,95	1,0686	17,13	18,31
1,0587	14,81	15,68	1,0637	15,96	16,98	1,0687	17,16	18,34
1,0588	14,83	15,70	1,0638	15,98	17,00	1,0688	17,18	18,36
1,0589	14,86	15,74	1,0639	16,01	17,03	1,0689	17,21	18,40
1,0590	14,89	15,77	1,0640	16,03	17,06	1,0690	17,23	18,42
1,0591	14,91	15,79	1,0641	16,05	17,08	1,0691	17,25	18,44
1,0592	14,94	15,82	1,0642	16,07	17,10	1,0692	17,28	18,48
1,0593	14,96	15,85	1,0643	16,09	17,12	1,0693	17,30	18,50
1,0594	14,99	15,88	1,0644	16,12	17,16	1,0694	17,33	18,53
1,0595	15,02	15,91	1,0645	16,14	17,18	1,0695	17,35	18,56
1,0596	15,04	15,94	1,0646	16,16	17,20	1,0696	17,38	18,59
1,0597	15,07	15,97	1,0647	16,18	17,23	1,0697	17,40	18,61
1,0598	15,09	15,99	1,0648	16,21	17,26	1,0698	17,43	18,65
1,0599	15,11	16,02	1,0649	16,23	17,28	1,0699	17,45	18,67
1,0600	15,14	16,05	1,0650	16,25	17,31	1,0700	17,48	18,70
1,0601	15,16	16,07	1,0651	16,27	17,33	1,0701	17,50	18,73
1,0602	15,18	16,09	1,0652	16,30	17,36	1,0702	17,52	18,75
1,0603	15,20	16,12	1,0653	16,32	17,39	1,0703	17,54	18,77
1,0604	15,23	16,15	1,0654	16,35	17,42	1,0704	17,57	18,81
1,0605	15,25	16,17	1,0655	16,37	17,44	1,0705	17,59	18,83
1,0606	15,27	16,20	1,0656	16,40	17,48	1,0706	17,61	18,85
1,0607	15,29	16,22	1,0657	16,42	17,50	1,0707	17,63	18,88
1,0608	15,31	16,24	1,0658	16,45	17,53	1,0708	17,66	18,91
1,0609	15,34	16,27	1,0659	16,47	17,56	1,0709	17,68	18,93
1,0610	15,36	16,30	1,0660	16,50	17,59	1,0710	17,70	18,96
1,0611	15,38	16,32	1,0661	16,52	17,61	1,0711	17,72	18,98
1,0612	15,40	16,34	1,0662	16,54	17,63	1,0712	17,75	19,01
1,0613	15,43	16,38	1,0663	16,57	17,67	1,0713	17,77	19,04
1,0614	15,45	16,40	1,0664	16,59	17,69	1,0714	17,79	19,06
1,0615	15,47	16,42	1,0665	16,62	17,73	1,0715	17,81	19,08
1,0616	15,49	16,44	1,0666	16,64	17,75	1,0716	17,84	19,12
1,0617	15,52	16,48	1,0667	16,67	17,78	1,0717	17,86	19,14
1,0618	15,54	16,50	1,0668	16,69	17,80	1,0718	17,88	19,16
1,0619	15,56	16,52	1,0669	16,72	17,84	1,0719	17,90	19,19
1,0620	15,58	16,55	1,0670	16,74	17,86	1,0720	17,93	19,22
1,0621	15,60	16,57	1,0671	16,76	17,88	1,0721	17,95	19,24
1,0622	15,63	16,60	1,0672	16,79	17,92	1,0722	17,97	19,27
1,0623	15,65	16,62	1,0673	16,81	17,94	1,0723	17,99	19,29
1,0624	15,67	16,64	1,0674	16,84	17,98	1,0724	18,02	19,32
1,0625	15,69	16,66	1,0675	16,86	18,00	1,0725	18,04	19,35
1,0626	15,72	16,70	1,0676	16,89	18,03	1,0726	18,06	19,37
1,0627	15,74	16,73	1,0677	16,91	18,05	1,0727	18,08	19,39
1,0628	15,76	16,75	1,0678	16,94	18,09	1,0728	18,11	19,43
1,0629	15,78	16,77	1,0679	16,96	18,11	1,0729	18,13	19,45
1,0630	15,80	16,80	1,0680	16,99	18,15	1,0730	18,15	19,47
1,0631	15,83	16,83	1,0681	17,01	18,17	1,0731	18,17	19,50

Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze	Wenn 1 titrimtr. ccm klarer Würze bei 15°C. wiegt,	so ist der Extractgehalt in 100 g dieser Würze	100 ccm dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0732	18,20	19,53	1,0765	18,91	20,36	1,0797	19,60	21,16
1,0733	18,22	19,55	1,0766	18,93	20,38	1,0798	19,63	21,20
1,0734	18,24	19,58	1,0767	18,95	20,40	1,0799	19,65	21,22
1,0735	18,26	19,60	1,0768	18,97	20,43	1,0800	19,67	21,24
1,0736	18,29	19,64	1,0769	19,00	20,46	1,0801	19,70	21,28
1,0737	18,31	19,66	1,0770	19,02	20,48	1,0802	19,72	21,30
1,0738	18,33	19,68	1,0771	19,04	20,51	1,0803	19,74	21,33
1,0739	18,35	19,71	1,0772	19,06	20,53	1,0804	19,77	21,36
1,0740	18,38	19,74	1,0773	19,08	20,55	1,0805	19,79	21,38
1,0741	18,40	19,76	1,0774	19,10	20,58	1,0806	19,81	21,41
1,0742	18,42	19,79	1,0775	19,12	20,60	1,0807	19,84	21,43
1,0743	18,44	19,81	1,0776	19,14	20,63	1,0808	19,86	21,46
1,0744	18,47	19,84	1,0777	19,17	20,66	1,0809	19,88	21,49
1,0745	18,49	19,87	1,0778	19,19	20,68	1,0810	19,91	21,52
1,0746	18,51	19,89	1,0779	19,21	20,71	1,0811	19,93	21,55
1,0747	18,53	19,91	1,0780	19,23	20,73	1,0812	19,96	21,58
1,0748	18,55	19,94	1,0781	19,25	20,75	1,0813	19,98	21,60
1,0749	18,57	19,96	1,0782	19,27	20,78	1,0814	20,00	21,63
1,0750	18,59	19,98	1,0783	19,29	20,80	1,0815	20,03	21,66
1,0751	18,62	20,02	1,0784	19,31	20,82	1,0816	20,05	21,69
1,0752	18,64	20,04	1,0785	19,33	20,85	1,0817	20,07	21,71
1,0753	18,66	20,07	1,0786	19,36	20,88	1,0818	20,10	21,74
1,0754	18,68	20,09	1,0787	19,38	20,90	1,0819	20,12	21,77
1,0755	18,70	20,11	1,0788	19,40	20,93	1,0820	20,14	21,79
1,0756	18,72	20,14	1,0789	19,42	20,95	1,0821	20,17	21,83
1,0757	18,74	20,16	1,0790	19,44	20,98	1,0822	20,19	21,85
1,0758	18,76	20,18	1,0791	19,46	21,00	1,0823	20,21	21,87
1,0759	18,78	20,21	1,0792	19,49	21,03	1,0824	20,24	21,91
1,0760	18,81	20,24	1,0793	19,51	21,06	1,0825	20,26	21,93
1,0761	18,83	20,26	1,0794	19,53	21,08	1,0826	20,28	21,96
1,0762	18,85	20,29	1,0795	19,56	21,11	1,0827	20,31	21,99
1,0763	18,87	20,31	1,0796	19,58	21,14	1,0828	20,33	22,01
1,0764	18,89	20,33						

XIX.

Spiritus (und Presshefe).

Uebersicht[1]). Die Untersuchung der Rohstoffe erstreckt sich auf die Brauchbarkeit und den Werth derselben. In der Spiritusindustrie ist die Brauchbarkeit der Rohstoffe selten ausgeschlossen, da die Producte fast nie zum unmittelbaren Gebrauch von Menschen gelangen; es handelt sich bei der Untersuchung derselben also nur um die mehr oder weniger lohnende Verwendung.

Es unterliegen der Prüfung: Wasser; die mehligen Körper: Kartoffeln, Getreide, Malz, Kastanien, Flechten, Stärke, Pülpen; die zuckerführenden Stoffe: Zuckerrüben, Melassen, Stärkesyrupe, Zuckerrohrreste, Feigen, Bataten, Rosinen, Johannisbrod, Topinambur, Trester, Trub, Glattwasser der Brauereien, sowie zuweilen vergohrene geringwerthige Weine und Hefen. In der Presshefefabrikation gelangen zuweilen zur Vermehrung der hefeernährenden Substanzen Hülfsrohstoffe, wie Wicken, Fischfleisch, zur Verwendung; Hopfen wird als Antisepticum bei der Hefeerzeugung, Knochenkohle und Holzkohle werden bei der Spiritusrectification verwendet.

Im Betriebe sind zu prüfen die verzuckernden Stoffe, die Malze, die zuckerführenden Maischen, die gährungserregenden Hefen, sowie schliesslich die Zersetzungsproducte obiger Körper, wie Alkohol, Säuren, Eiweisskörper, Diastase in den gährenden und vergohrenen Maischen, schliesslich die Blasenwässer der Rectificationsapparate.

Die Untersuchung der Erzeugnisse erstreckt sich auf Alkohol, Fuselöle, Presshefe, Schlempe, unter Umständen deren weitere Verarbeitung zu getrockneter Schlempe als Futtermittel, zu Schlempekohle und Schlempedünger.

---

[1]) Quellen: Delbrück und Märcker, Zeitschrift für Spiritusindustrie; Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, 5. Aufl.; Kalender für die landwirthschaftlichen Gewerbe, Brennerei, Presshefe- und Stärkefabrikation, 1885 bis 1890; Post, Grundriss der chemischen Technologie; Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie von Alfred Jörgensen, 2. Aufl., 1890; Boeckmann's technisch-chemische Untersuchungen; Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, 1888, Bd. IV „Ueber Branntwein".

Rohstoff. In Betracht kommen Kartoffeln bezüglich ihres Stärkemehlgehaltes, Getreide (Roggen, Kleie, Gerste u. s. w.), Malz und Stärkeabfälle, bezüglich ihres Gehaltes an Stärkemehl und an stickstoffführenden Verbindungen; Melasse, hauptsächlich hinsichtlich des Zuckergehaltes. Ferner unterliegen der Untersuchung die Hülfsrohstoffe: Wasser, Hopfen, zuweilen Hülsenfrüchte und für die Spiritusrectification Knochenkohle und Holzkohle.

I. Kartoffeln (und Körnerfrüchte). Die Ermittelung des Stärkemehlgehaltes erfolgt entweder durch Ueberführung des Stärkemehles in Dextrose und Bestimmung der letzteren durch Fehling'sche Lösung oder durch Ermittelung des specifischen Gewichts. Das letztere giebt den Stärkegehalt im Allgemeinen für die Praxis genügend genau an; doch sind Differenzen gegen den auf chemischem Wege bestimmten Stärkegehalt bis zu 2 Proc. möglich, ja in abnormen Fällen sind noch grössere Abweichungen beobachtet worden.

Entnahme der Durchschnittsprobe. Es empfiehlt sich, die gewonnene grössere Durchschnittsprobe von etwa 20 kg nach dem Durchmesser der Kartoffeln zu sortiren und von diesen dann in dem richtigen Verhältnisse kleinere Durchschnittsproben zusammenzustellen. Auf die Veränderung des Stärkemehlgehaltes in den Kartoffeln durch Verathmung ist Rücksicht zu nehmen, daher schnelles Arbeiten geboten.

a) *Stärkebestimmung aus dem specifischen Gewichte.* Dieselbe geschieht nach den unter Stärke (S. 110 ff.) angegebenen Bestimmungen.

b) *Stärkebestimmung durch chemische Analyse.* Man schneidet ein Kilo Kartoffeln in feine Scheiben, trocknet dieselben, wägt sie lufttrocken und mahlt sie möglichst fein. (Durch Bestimmung des Wassers in der lufttrockenen Substanz lassen sich die später gefundenen Ergebnisse auf die ursprüngliche Substanz umrechnen.)

1) Bestimmung nach Märcker. Zur Stärkebestimmung werden 3,0 g des feinen Pulvers mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefässe 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser (unter Umrühren) verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzextract (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser oder 100 g lichtes Darrmalz auf 1 Liter) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehles in einem Wasserbade bei 70° C. erwärmt. Alsdann fügt man 5 ccm einprocentiger Weinsäure hinzu, bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt eine halbe Stunde auf drei Atmosphären. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70° C. warme Wasserbad, und versetzt den Inhalt nochmals mit 5 ccm Malzextract; nach 20 Minuten ist sämmtliches Stärkemehl mit Sicherheit gelöst. Man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen Zweihundertfünfzigcubikcentimeter-Kolben und invertirt 200 ccm des Filtrats mit 15 ccm Salzsäure von

genau 1,125 spec. Gew. im Erlenmeyer-Kolben mit Steigrohr. Wird beim Invertiren von Stärke und Dextrin das Verhältniss zur Salzsäure zu weit aus einander gerückt, so tritt weitere Zersetzung (z. B. in 200 ccm Flüssigkeit bei 1 : 10) ein. Nach zweistündigem Kochen ist die Umwandlung beendet; nun neutralisirt man die Flüssigkeit mit Natronlauge, füllt mit Wasser zu 500 ccm auf und verwendet von dieser Lösung 25,0 ccm zur Reduction der Fehling'schen Lösung. Da man in diesem Falle Dextrose bestimmt, hat man nur zwei Minuten aufzukochen. Die erhaltenen Kupferniederschläge werden reducirt im Filterröhrchen mit Asbestfüllung (vgl. Stärkezucker S. 138 ff.) und nach den Tabellen von Allihn (siehe Tabellen zur Zuckerbestimmung S. 150, zusammengestellt von E. Wein) berechnet. Ist man nicht im Besitz eines Dampftopfes, so kann man sich der Lintner'schen Druckflasche bedienen, welche man im Oelbade auf 135° erhitzt. Die in dem zugesetzten Malzextracte enthaltene Kohlehydratmenge ist in Abzug zu bringen. Man hat also 50 ccm Malzauszug mit 150 ccm Wasser durch 15 ccm Salzsäure zu invertiren und den erhaltenen Dextrosewerth späterhin bei der Berechnung abzuziehen. 100 Dextrose entsprechen 90 (nach Soxhlet 94) Thln. Stärke.

Die Bestimmung des Stärkemehls in Körnerfrüchten kann in ähnlicher Weise ausgeführt werden. Nach Reinke erhält man dieselben Resultate jedoch auf einfachere Art wie folgt: 3,0 g des feinen Pulvers werden event. nach vorherigem Entfetten mit 50 ccm Wasser angerührt, zum Kochen erhitzt, auf 50° R. abgekühlt und mit 0,05 bis 0,1 g nach Lintner bereiteter Diastase [spirituöser 20 procentiger Auszug (1 : 3) von Grünmalz, Versetzen des Filtrats mit dem zweifachen Volumen Alkohol, Trennung der ausgeschiedenen Diastase und Trocknen derselben im Aetherstrom und im Exsiccator] versetzt; nach einhalbstündigem Stehen bei 50° R. erkaltet man die Masse, füllt auf 250 ccm auf, filtrirt, invertirt 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure (1,125 spec. Gew.) in $2^1/_2$ Stunden im „Erlenmeyer“ bei Siedhitze, neutralisirt mit Natronlauge, füllt auf 500 ccm auf und verwendet 25 ccm zur Reduction. Aus der erhaltenen Kupferzahl ist nach den Tabellen von Allihn die Dextrose bezw. Stärke zu berechnen. (Diastase reducirt Fehling's Lösung nicht.) Will man Malzauszug verwenden, so hat man die Correction nach Märcker (siehe oben) anzubringen. Unter Umständen ist mehrfaches Aufkochen und Verzuckern bei 50° R. zur Controle geboten. — Da jedoch diese Methode den im Brennereibetriebe angewendeten Hochdruckverhältnissen nicht genügend Rechnung trägt, so wird man vielfach, namentlich bei Untersuchung der Körnerfrüchte, die folgende Methode wählen.

2) Hochdruck-Verfahren nach Reinke. Nach Märcker werden vorhandene Zuckermengen durch Hochdruckanwendung zerstört, während andere Körper bei zweieinhalbstündigem Dämpfen bei einem Drucke von dreieinhalb Atmosphären in vergährbare Kohlehydrate übergehen. Das Entstehen der letzteren wird durch die Gegenwart von 0,1 Proc. Säure (Phosphorsäure oder organische Säure) begünstigt.

Nach Reinke werden 3,0 g Feinsubstanz mit 25 ccm einprocentiger Milchsäure und 30 ccm Wasser in einem Metallbecher angerührt und in einem Dampftopfe zweieinhalb Stunden auf dreieinhalb Atmosphären = 135° C. erhitzt. (Statt des Dampftopfes kann man sich auch der Druckflaschen von Lintner bedienen.) Man lässt auf Zusatz von 50 ccm heissen Wassers erkalten, füllt auf 250 ccm auf, filtrirt und verfährt nach dem oben angegebenen Verfahren von Reinke ohne Hochdruckanwendung. Ein Diastasezusatz ist also nicht erforderlich, da die vorhandene Milchsäure sämmtliche Stärke in lösliche Stärke, Dextrin und Spuren Zucker übergeführt hat.

Während man nach den ersten Methoden den Stärkewerth der Stoffe, welche in der Industrie ohne Hochdruck verarbeitet werden (also bei Gerste zur Malzbereitung), erfährt, erhält man nach der zweiten Methode bei längerer Einwirkung des Hochdrucks den Stärkewerth, wie er sich thatsächlich in der Praxis ergiebt und den Bilanzrechnungen zu Grunde gelegt werden muss. Zu Resultaten, bei stärkereichen Materialien wie Mais, Kartoffeln u. s. w., fast gleich denen des Hochdruckverfahrens von Reinke, gelangt man auch wie folgt: 10,0 g des feinen Pulvers werden mit 190 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure $2^1/_2$ Stunden bei 100° C. invertirt, dann neutralisirt, auf 1000 ccm aufgefüllt, filtrirt, hiervon 25 ccm zur Reduction nach Allihn.

II. Körnerfrüchte (*Roggen*, *Kleie*, *Gerste* u. s. w.). Die Untersuchung der Körnerfrüchte auf Stärke geschieht nach einer der vorstehend angegebenen Methoden. Eine vorherige Entfettung durch Ausziehen mit Aether ist bei Mais z. B. zweckmässig. Um sich jedoch in kurzer Zeit ein Urtheil über den Stärkegehalt der Körnerfrüchte verschaffen zu können, genügt es oft, eine Extractbestimmung zu machen.

a) Bestimmung des Extractes. Zu dem Zwecke werden 50 g des zu untersuchenden Materials, welches zu einem feinen Mehl verrieben worden ist, mit 50 ccm Malzauszug und 300 ccm Wasser unter Umschütteln eine Viertelstunde macerirt, dann zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen auf 60° C. nochmals mit 50 ccm Malzauszug versetzt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis ein Tropfen der Flüssigkeit nach dem Erkalten auf Porcellan durch Jodlösung nicht mehr roth gefärbt wird. Darauf wird aufgekocht, nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und das Filtrat bei 17,5° C. mit dem Balling'schen Saccharometer geprüft. Der Extractgehalt des Malzauszuges (200 g Grünmalz oder 100 g Darrmalz werden zwei Stunden mit 1 l Wasser kalt extrahirt und ebenso geprüft) ist in Abrechnung zu bringen. Verwendet man an Stelle des Malzauszuges je 0,1 g Diastase, so ist die Operation und auch die Berechnung einfacher.

Bei genauerer Bestimmung des Extractgehaltes hat man 100 g Malzauszug bezw. 0,2 g Diastase zu nehmen, auf 500 g aufzufüllen und die Berechnung unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Kornfrucht nach der bei der Extractberechnung im Malze (siehe Bier) angegebenen Vorschrift zu vollführen.

Man rechnet 100 Extract = 90 Stärke.

b) Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen in der Rohfrucht hat kaum einen Werth, da die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Körper während der Säuerung der Maischen wesentlich zunimmt. Man vertheilt 50 g der Substanz in 500 ccm Wasser, digerirt vier Stunden bei 50° C., füllt auf 1 l auf und dampft 50 ccm des Filtrats in einem Kölbchen ein, in welchem man dann weiter den Stickstoffgehalt nach der Methode Kjeldahl ermittelt.

Der Gesammtstickstoff wird ebenfalls nach Kjeldahl bestimmt. 2 g der Substanz werden mit 20 ccm Schwefelsäure bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit im Kölbchen unter Zusatz von 0,5 g Quecksilber erhitzt und dann unter Anwendung von 25 ccm einer fünfundzwanzigprocentigen Schwefelkaliumlösung mit Zink und Natronlauge der Destillation unterworfen; das Ammoniak wird in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge titrimetrisch bestimmt.

III. Malz. In der Presshefefabrikation bildet das Darrmalz ein Handelsproduct. Die Bestimmung des Wassers, des Extracts, der Säure, des Stickstoffs geschieht nach der im Capitel „Bier" S. 365 ff. angegebenen Methode. Für die Spiritus- und Presshefefabrikation ist ein stickstoffreiches Malz das bevorzugteste. Ein besonderer Werth ist auf den Gehalt an diastatischer Kraft zu legen, da das Malz in dieser Industrie in erster Linie eine grosse verzuckernde Kraft besitzen soll.

Bestimmung der Diastasewirkung. Dieselbe geschieht nach Lintner unter Beibehaltung des Kjeldahl'schen Principes wie folgt: Normallösung löslicher Stärke: Kartoffelstärke wird mit 7,5 proc. Salzsäure sieben Tage bei 17° C. oder drei Tage bei 40° C. digerirt, mit Wasser vollkommen ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Von dieser löslichen Stärke, welche keinen Kleister bildet und Fehling's Lösung fast nicht reducirt, löst man 2,0 g in 100 g Wasser.

Den Malzauszug bereitet man sich, indem man 25 g Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) mit 500 ccm Wasser sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Nach Kjeldahl's Ermittelungen genügt ein sechsstündiges Extrahiren des Malzes, um die Diastase völlig in Lösung zu bringen. Durch drei- bis viermaliges Aufgiessen des zuerst durch die Filter Gegangenen erhält man leicht ein klares Filtrat, das zur Bestimmung der Diastase zu verwenden ist. Zur Umrechnung auf Malztrockensubstanz ist eine Wasserbestimmung im Malze nöthig.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man in 10 Reagirröhrchen von mindestens 2 cm lichter Weite, die sich in einem zweckentsprechenden Halter befinden, je 10 ccm der Normallösung bringt; zu diesen 10 ccm lässt man aus einer in 0,05 ccm getheilten Bürette der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. bis 1,0 ccm des Malzextractes fliessen, notirt die Zeit, wann alles zugegeben ist, führt durch Schütteln eine innige Mischung zwischen Diastase und Versuchs-

flüssigkeit herbei und lässt die Diastase genau eine Stunde bei Zimmertemperatur (circa 17° C.) einwirken.

Nach Ablauf dieser Zeit giebt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehling'scher Lösung, führt durch Neigen und gelindes Schütteln die Vermischung der Flüssigkeiten herbei und setzt den Halter mit den Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Je nach der Menge des vorhandenen Zuckers, die wieder abhängig ist von der Menge der angewendeten Diastaselösung, werden verschiedene Mengen der Fehling'schen Lösung reducirt werden, so dass die über dem Kupferoxyd stehende Flüssigkeit, je nach der Menge der unveränderten Kupferlösung, blau mit abnehmender Intensität durch farblos bis braun erscheinen wird. Es werden sich zwei Röhrchen finden, von denen der Inhalt des einen schwach blau gefärbt ist, der des anderen farblos oder gelb erscheint. In dem einen Röhrchen ist dann ein geringer Ueberschuss an nicht reducirter Kupferlösung vorhanden, während in dem anderen farblos erscheinenden sämmtliches Kupferoxyd durch den vorhandenen Zucker reducirt ist.

Es handelt sich jetzt darum, festzustellen, welches die Diastasemenge ist, die eben hinreichte, in der Versuchsflüssigkeit unter den angegebenen Bedingungen soviel Zucker zu erzeugen, dass durch denselben eben das in 5 ccm der Fehling'schen Lösung vorhandene Kupferoxyd reducirt wurde. Man wird hierbei der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man diejenige Diastasemenge als die gesuchte betrachtet, welche zu jenem Röhrchen gehört, in welchem eine farblose Flüssigkeit über dem Kupferoxydul steht, während das vorausgehende eine schwache Blaufärbung aufweist; ist aber das auf das schwach blau gefärbte Röhrchen folgende schon gelb gefärbt, so hat man die zwischen diesen beiden liegende Diastasemenge als die gesuchte anzusehen.

Man kann nun die verschiedenen Mengen der Diastaselösungen, welche in den einzelnen Versuchen erforderlich waren, 5 ccm Fehling'scher Lösung zu reduciren, unter einander vergleichen. Bei der Reduction von 5 ccm dieser Lösung durch den aus 0,2 g Stärke entstandenen Zucker beträgt das Reductionsvermögen 14 (auf Maltose berechnet), ein Reductionsvermögen, welches also noch weit innerhalb der Gültigkeitsgrenze des Gesetzes der Proportionalität fällt.

Das Reductionsvermögen der Versuchsflüssigkeit ist so minimal, dass es ohne Bedenken vernachlässigt werden kann; dasselbe gilt von dem Zuckergehalt der angewendeten Mengen von Malzextract. Die durch Zugabe von selbst 1 ccm Malzextract in der Versuchsflüssigkeit bewirkte Verdünnung ist ohne Einfluss auf das Resultat.

Es erübrigt nunmehr, den Diastasewerth — das Fermentativvermögen — in Zahlen auszudrücken. Bei zahlreichen Grünmalzuntersuchungen hat es sich gezeigt, dass am häufigsten 0,1 bis 0,2 ccm des Malzauszuges (1 : 20) nöthig waren, um 5 ccm Fehling'sche Lösung zu reduciren. Dieser Umstand gab Veranlassung, das Fermentativ-

vermögen gleich 100 zu setzen, wenn 0,1 ccm eines Extractes (1:20) von 25 g Malztrockensubstanz mit 500 ccm Wasser unter den angegebenen Bedingungen 5 ccm Fehling'scher Lösung reduciren.

Um einen geeigneten Ausdruck für die Wirkung der reinen Diastase zu finden, schlägt Lintner vor, das Fermentativvermögen F = 100 seiner gereinigten Diastase mit 10,14 Proc. Stickstoff in der aschenfreien Substanz als Grundlage anzunehmen, wenn von dieser Diastase durch 0,3 ccm einer Lösung, welche 0,1 g Diastase in 250 ccm Wasser enthielt (also 0,12 mg Diastase) in 10 ccm einer zweiprocentigen Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei einer Stunde Einwirkungsdauer so viel Maltose gebildet wurde, als 5 ccm Fehling'scher Lösung reducirt (0,0376 g Maltose, erzeugt durch 0,00012 mg Diastase, also erzeugte 1 Thl. Diastase unter obigen Verhältnissen 313,3 Thle. Maltose).

Bei Untersuchung von Darrmalz, von dem man am häufigsten 0,6 bis 0,8 ccm des Extractes braucht, verwendet man den Extract direct, während es bei Grünmalz und überhaupt diastasereichen Extracten nöthig ist, zur Erzielung einer grösseren Genauigkeit den ursprünglichen Extract noch mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und erst den so verdünnten Extract zur Analyse zu verwenden.

IV. Stärkeabfälle. Schlammstärke, auch zuweilen Abfälle der Industrien für Manihotstärke u. s. w. werden den Brennereien öfters zur Verarbeitung angeboten. Erweist sich bei mikroskopischer Prüfung die Verunreinigung durch andere Stoffe als sehr gering, so genügt eine Wasserbestimmung. Man trocknet ungefähr 20 g eine Stunde bei 50° C., eine Stunde bei 50 bis 120° C., vier Stunden bei 120° C. und berechnet aus der Gewichtsabnahme den Wassergehalt.

Stärkebestimmung. Ist die Verunreinigung stärker, so werden nach Vorgang des Ref. 5 g der Masse mit 100 g Wasser zum Kochen erhitzt, auf 65° C. abgekühlt, mit 10 ccm Malzauszug (1:5) versetzt, eine halbe Stunde bei 65° C. digerirt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtrirt. 200 ccm des Filtrats werden dann mit 15 ccm Salzsäure invertirt, nach Neutralisation mit Natronlauge auf 500 ccm aufgefüllt und zur Reduction verwendet. (Die aus dem Malzauszuge gebildete Dextrose ist in Abzug zu bringen.) Diese Correction vermeidet man, wenn man an Stelle des Malzauszuges 0,1 g Diastase verwendet.

Befindet sich in dem Rohproduct eine grössere Menge Zellmasse, in welcher sich die Stärke eingelagert befindet, wie z. B. bei Manihot, so ist die Stärkebestimmung genau wie unter Kartoffeln (S. 404) auszuführen.

V. Melasse. Dieselbe bildet ein wichtiges Material, da der sogenannte Zuckergehalt 40 bis 50 Proc. beträgt. Man bestimmt in derselben Extract, Invertzucker, Rohrzucker nach den bekannten Methoden, bezw. nach dem Invertiren mit Salzsäure nach den Tabellen von E. Wein. Die Ermittelung der Alkoholausbeute durch einen Gährversuch ist nicht zu unterlassen (s. d. Cap. „Zucker").

a) Dichtigkeitsbestimmung. Dieselbe geschieht durch Spindelung.

b) Gehalt an vergährbaren Zucker. 100 g Melasse werden mit Wasser auf 1000 g verdünnt, nachdem die Flüssigkeit, falls sie alkalisch reagirte, mit Schwefelsäure schwach angesäuert worden ist. 500 g der Lösung werden mit 25 g guter Presshefe (bei anderen Gährversuchen genügen 5 g) zur Gährung bei 30° C. angestellt. Die Flasche wird mit einem Chorcalciumrohre oder einem Schwefelsäureverschluss versehen, um durch tägliches Wägen die Beendigung der Kohlendioxydbildung festzustellen. Darauf wird der Alkohol abdestillirt und die Ausbeute bestimmt. Auch lässt sich aus dem Kohlendioxydverlust der vergohrene Rohrzucker bestimmen. Zur Bestimmung des Zuckers nach Jodlbaur (siehe Tabellen) werden 4 g Melasse mit 22 g Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt, worauf man wie oben verfährt.

176 g Kohlendioxyd = 342 g Rohrzucker,
184 „ Alkohol = 342 „ „

also 1 Thl. Kohlendioxyd etwa gleich 2 Thln. Rohrzucker.

c) Schwergährigkeit. Dieselbe wird häufig durch die Anwesenheit von Ameisensäure oder Buttersäure, seltener von Salpetrigsäure bedingt.

Man bereitet mehrere zweiundzwanzigprocentige Lösungen der Melasse, setzt dann gleichen Mengen der neutralisirten Lösungen verschiedene Mengen Schwefelsäure (bis 0,5 Proc. einer zwanzigprocentigen Säure) hinzu und leitet die Gährung ein, um gleich das Verhalten der Melasse gegen verschiedene Säuremengen zu ermitteln.

Zur Bestimmung der gährungshemmenden Säuren versetzt man die mit Wasser verdünnte Melasse mit einem Schwefelsäureüberschuss und destillirt aus einer Retorte unter lebhaftem Kochen etwa das halbe Volumen der Flüssigkeit ab, neutralisirt das Destillat mit Barytwasser, leitet Kohlendioxyd durch die erwärmte Flüssigkeit, filtrirt, dampft das Filtrat bis zur Trockne ein und wägt nach dem Trocknen bei 100° den verbleibenden Rückstand. Durch Einäschern desselben erhält man Baryumcarbonat, welches man durch Behandlung mit Ammonsulfat in Baryumsulfat umwandelt und zur Wägung bringt. Aus der Differenz der beiden Gewichte lässt sich die Menge der organischen Säuren berechnen. In dem bei der Destillation erhaltenen Destillat ist die Buttersäure durch den Geruch, die Ameisensäure an dem Reductionsvermögen gegen alkalische Silberlösung, die Salpetrigsäure an dem Verhalten gegen Jodkaliumstärkekleister erkennbar.

VI. Sonstige (seltenere) Rohstoffe. Die Untersuchung seltener in Anwendung gelangender stärkemehlführender Materialien, wie Flechten, Kastanien u. s. w., geschieht nach den unter „Kartoffeln" angeführten Methoden.

Bei zuckerführenden Materialien, wie Rosinen, Zuckerrohrresten u. s. w., rechnet man den nach den Untersuchungen bei „Malz" bestimmbaren Extractgehalt als Zucker oder man invertirt eine bestimmte

Menge des Extracts (etwa 2,0 g Extract mit 200 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure) während einer Viertel- bis zwei Stunden, neutralisirt mit Natronlauge, füllt auf 500 ccm auf und verwendet wie oben bei der Stärkebestimmung 25 ccm zur Reduction. Umrechnung nach Allihn's Tabellen. — Nach Meissl löst man eine 10,0 g Invertzucker entsprechende Menge in 700 ccm Wasser, giebt 100 ccm Salzsäure (0,72 Proc.) hinzu, erhitzt 30 Minuten im Wasserbade, füllt nach Kühlung und Neutralisation auf 1000 ccm auf und reducirt zwei Minuten. Die nach den Tabellen von Wein erhaltene Invertzuckerzahl, mit 0,95 multiplicirt, giebt die Rohrzuckermenge.

Enthalten Materialien Stärke und Zucker, wie z. B. Bataten, so extrahirt man heiss 3,0 g des feinen Pulvers mit 100 ccm Wasser, filtrirt, wäscht mit 300 ccm aus, füllt auf 400 ccm auf und verwendet 200 ccm zur einviertel- bis zweistündigen Invertirung mit 10 ccm Salzsäure. Die weitere Ausführung geschieht wie bei den nur zuckerführenden Materialien. Der Rückstand auf dem Filter wird mit 25 ccm einprocentiger Milchsäure u. s. w. nach dem Hochdruckverfahren von Reinke behandelt. Man erhält mithin so den Dextrosewerth des Zuckers und der Stärke.

In allen Fällen ist es bei selteneren Materialien zur Bestimmung der Alkoholausbeute sicherer, 50 g der Masse mit 300 ccm Wasser aufzukochen, bei 60° C. mit 0,2 g Diastase oder 50 ccm eines kalt bereiteten Malzauszuges (1 : 5) zu verzuckern, abzukühlen, auf 500 ccm aufzufüllen und mit 5 g Presshefe der Gährung bei 30° C. zu überlassen. 100 ccm der vergohrenen Masse werden dann zur Alkoholgewinnung der Destillation unterworfen. Bei Verwendung von Malzauszug ist der aus diesem sich bildende Alkohol durch einen Gährversuch zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen.

Zuckerbestimmung durch die alkoholische Gährung nach Jodlbaur: Man löst soviel Substanz in 25 ccm Wasser, dass annähernd 2,0 g Zucker vorhanden sind, setzt 1 ccm Nährflüssigkeit (enthaltend 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g krystallisirtes Magnesiumsulfat und 0,029 g Asparagin) und 1 g frische, mit Wasser gewaschene Hefe zu, reagirt im Wasserstoffstrome bei 34° C. und fängt das Kohlendioxyd in einem gewogenen Kaliapparate auf.

100 g Rohrzucker	= 49,03 g	Kohlendioxyd
100 „ Dextrose	= 46,54 „	„
100 „ Maltose (krystallisirte) .	= 46,59 „	„
100 „ Maltoseanhydrid . . .	= 49,04 „	„

VII. Wasser. Alle Wässer, welche zum Trinkgebrauche verwerthbar sind, eignen sich auch für die Spiritusfabrikation; selbst minderwerthige Wässer sind noch für diese Industrie (besonders für den Maischprocess) zu verwenden, so lange sie nicht gährungsstörende Stoffe enthalten (Säuren, Alkalien, Metallsalze, Organismen). Wasser, welches in der Spiritusrectification Verwendung findet, namentlich solches, welches zum

Verdünnen des Weingeists benutzt wird, muss von besonderer Reinheit sein. — Für die Presshefefabrikation eignet sich jedes Wasser, welches den an gutes Trinkwasser zu stellenden Anforderungen genügt.

Bezüglich der Untersuchung eines Wassers, die sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Eindampfrückstandes, des Glührückstandes, auf die Analyse des letzteren, sowie auf eine mikroskopische Prüfung erstreckt, müssen wir uns bescheiden, auf das Capitel „Wasser" dieses Werkes bezw. besondere analytische Werke zu verweisen.

VIII. Hopfen. Da nach Versuchen von Delbrück und Hayduck der Hopfen bei der Herstellung von Hefen für die Maischen eine sehr zuverlässige antiseptische Wirkung besitzt, so bildet seit kurzer Zeit auch Hopfen einen Rohstoff in der Spiritusindustrie. Da es sich hier jedoch nur um geringere Sorten handelt, welche ebenso wirksam sind wie feine, so ist nur zu beachten, dass der Hopfen nicht warm und feucht geworden ist, wodurch schon Zersetzungen eingeleitet werden; auch darf der Hopfen nicht zu stark geschwefelt sein. Die weiteren Hopfenuntersuchungen siehe im Cap. „Bier" (S. 351).

IX. Hülsenfrüchte. Die Hülsenfrüchte (meistens Wicken) werden öfters in der Presshefefabrikation verwendet, um mehr Stickstoffnahrung für die Hefen zu gewinnen. Es handelt sich also hier meist um Stickstoffbestimmungen, deren Ausführung oben bereits beschrieben ist.

X. Holz- bezw. Knochenkohle. Die Kohle muss leicht und gut ausgeglüht, aus Birken-, Föhren-, Linden-, Weiden- oder Eichenholz hergestellt sein oder aus Knochenkohle bestehen. Haselnussgrösse oder grobkörniger Staub sind bezüglich der Körnung zu empfehlen. Harzartige Körper sollen fehlen.

Die Absorptionsfähigkeit wird durch Controlversuche mit fuselölhaltigem Spiritus ausgeführt, welcher schliesslich nach Röse-Sell auf Fuselöle untersucht wird (s. w. u.).

XI. Luft. Zur Sicherung des Betriebes ist erwünscht, in den Räumen eine von (wilden Hefen) Spross-, Schimmel- und Spaltpilzen möglichst freie Luft zu haben. Zur Untersuchung erhitzt man einen mit Watte verschlossenen Cylinder drei Stunden auf 130° C., lässt nach dem Erkalten den geöffneten Cylinder eine Stunde in dem zu prüfenden Raume stehen und schliesst dann wieder. Die so aufgefangenen Organismen werden nun zur Entwickelung von Colonien gebracht. Zu dem Zwecke beschickt man den Cylinder unter den Vorsichtsmaassregeln der Sterilisation mit ca. 20 ccm steriler Fleischsaftgelatine oder Maischegelatine bei ungefähr 30° C., lässt nach Erkalten unter Umdrehung des Gefässes die Organismen zur Entwickelung gelangen und prüft nach angemessener Zeit die Colonien nach Art und Menge.

Bei starken Bacterieninfectionen tritt leicht eine Verflüssigung der Gelatine ein.

Schimmelpilze sind für Mälzereiräume nicht erwünscht. Wilde Hefen in Maisch- und Gährräumen, in Kühlräumen und Mälzereien, in Hefekammern werden in grösseren Mengen bei regelmässigem Auftreten gefahrbringend sein.

Betrieb. Uebersicht. Bei der Controle der Zwischenproducte handelt es sich um die Untersuchungen des Grünmalzes, der süssen, der gährenden, der vergohrenen und der Hefenmaischen; letztere unterscheiden sich als Hefengut und Mutterhefe. Will man die Bestandtheile der Zwischenproducte gruppiren, so ist die Eintheilung in hefebildende, alkoholbildende Stoffe und in Zersetzungsproducte der alkoholbildenden Stoffe am übersichtlichsten. Die Untersuchung der Zwischenproducte ist theils eine qualitative, theils eine quantitative. Die Nothwendigkeit der einzelnen Untersuchungen ist abhängig von den im Betriebe vermutheten Fehlern. In Folgendem wird bei den einzelnen Zwischenproducten jede etwa erforderliche quantitative Bestimmung berücksichtigt werden.

I. Grünmalz. Da das Grünmalz Hefenahrung bildender und gleichzeitig verzuckernder Stoff sein soll, so ist von einem Grünmalz ein reines, schimmel- und staubfreies, gut riechendes und gehörig gekeimtes Korn zu verlangen. Ein dumpfiges, verschimmeltes, zu kurz oder zu lang gewachsenes Korn bietet keine Garantie für gute Erfolge. Die Prüfung ist eine botanische und chemische. Die Blattkeime können bei einem Brennereimalze reichlicher als beim Brauereimalze entwickelt sein; das Korn muss durchaus weich, mit den Fingern leicht zerdrückbar sein. Mit Wasser angerührtes Malz darf keine Herde von Bacterien, Hefen- und Schimmelpilzen aufweisen, was durch mikroskopische Prüfung des abgegossenen Wassers erkannt wird.

Die chemische Prüfung erstreckt sich auf die Extractbestimmung (s. Cap. „Bier"), und auf die Bestimmung der diastatischen Kraft (s. Rohstoffe, S. 408).

II. Süsse Maische. Dieselbe darf noch nicht Hefenzusatz erhalten haben, da in diesem Falle die Untersuchung zwecklos wäre.

a) *Gelöste Stärke.* α) Aräometrische Ermittelung. Dieselbe wird in dem durch einen Baumwollenbeutel, eventuell darauf noch durch ein Papierfilter filtrirten Maischfiltrate durch Spindelung mit dem Saccharometer nach Balling und unter Benutzung der betreffenden Tabellen (s. Cap. „Rübenzucker") ausgeführt.

β) Zucker. 25 ccm des Filtrats werden auf 500 ccm verdünnt (bezw. so weit, dass höchstens eine einprocentige Lösung entsteht); 25 ccm dieser verdünnten Flüssigkeit werden mit Fehling'scher Lösung vier Minuten hindurch gekocht. Aus der erhaltenen, im Wasserstoffstrome reducirten Kupfermenge (siehe „Stärkezucker") wird der Maltosegehalt

berechnet (Tabelle von Wein). Die Anwendung der Kalilösung oder Natronlösung zeigt gleiche Resultate bei annähernd einprocentigen Zuckerlösungen; bei Maltose sind zu nehmen je 25 ccm Kupfer- und Alkalilösung, bei Dextrose je 30 ccm Kupfer- und Alkalilösung und 60 ccm Wasser.

γ) Dextrin. 25 ccm des Maischfiltrats werden im Erlenmeyer'schen Kolben mit 15 ccm Salzsäure und Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, im Wasserbade (mit einem auf den Kolben gesetzten Steigrohr) $2^1/_2$ Stunden auf 100° C. erhitzt, dann mit Natronlauge fast neutralisirt und auf 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm durchkocht man mit Fehling'scher Lösung nur zwei Minuten. Die erhaltene Kupfermenge giebt nach den Tabellen von Allihn (s. „Stärkezucker") umgerechnet den Gesammtdextrosewerth an. Zieht man von dieser Zahl die Dextrosemenge ab, welche der, im Maischfiltrat derselben enthaltenen Maltosemenge entspricht (100 Maltose = 105,3 Dextrose), so erhält man aus der Differenz durch Multiplication mit $^9/_{10}$ die vorhandene Dextrinmenge.

Nach Kruis bestimmt man bequemer maassanalytisch mit dem Reischauer'schen Sterne die Zuckermengen in bis höchstens 0,58 procentiger (Dextrose-) bezw. bis 0,88 procentiger (Maltose-) Lösung unter Anwendung engausgezogener Pipetten ($^1/_{100}$ ccm-Theilung). Man nimmt die gleichen Mengen Zuckerlösung und wechselnde Mengen Fehling'scher Lösung und lässt 15 bezw. 20 Minuten im Wasserbade bei 100° C. einwirken (siehe Kruis' Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, von E. Wein zusammengestellt).

Das Verhältniss der Kupferzahl ($z + d$), welche bei der Reduction der Gesammtdextrosebestimmung erhalten wird, zu der Kupferzahl z, von der Bestimmung der Maltose erhalten, ist bei normaler Verzuckerung:

$$z + d : z = 100 : 48.$$

Bei schlecht geleiteter Verzuckerung ist das Verhältniss niedriger, bei vorzüglicher Verzuckerung höher, oft 100 : 52.

b) *Reinheitsquotient der Maische.* Von 100 Theilen der Saccharometeranzeige sind wirklich gährungsfähige Substanz bei

Kartoffelmaischen aus sehr hochprocentigen Kartoffeln:
86 bis 92 Theile, im Mittel 90;
Kartoffelmaischen aus hochprocentigen Kartoffeln:
83 bis 86 Theile, im Mittel 85;
Kartoffelmaischen aus mittleren Kartoffeln:
80 bis 85 Theile, im Mittel 82;
Maismaischen nach altem Verfahren hergestellt: 99 Theile;
Maismaischen unter Hochdruck gedämpft: 90 bis 91 „
Roggenmaischen . . . . 84 „ 87 „

Diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel Theile von 100 Theilen der Saccharometeranzeige wirklich gährungsfähige Substanz sind, nennt man den Quotienten der Maische. Kartoffelmaischen haben also einen Quotienten von 80 bis 92.

Ist die Saccharometeranzeige des Maischfiltrats S, der Gehalt an Kohlehydraten, auf ihren Gesammtdextrosewerth bezogen, D, so ist der Quotient G, auf $S = 100$ berechnet,

$$\text{scheinbarer Quotient } G = \frac{D\ 100}{S}.$$

Setzt man für den Gesammtdextrosewerth die wirklich in der Maische enthaltene Menge von Kohlehydraten — Maltose (M) und Dextrin (D') —, so beträgt der

$$\text{wirkliche Quotient } G' = \frac{M + D' \,.\, 100}{S}.$$

$100 - G'$ ist mithin der Procentgehalt an Nichtzucker.

c) *Unaufgeschlossene Stärke.* Durch die Einwirkung der Diastase wird das gequollene verkleisterte Stärkemehl zuerst in eine in Wasser lösliche Modification übergeführt, welche durch Zusatz von Jodlösung noch blau gefärbt wird; durch weitere Einwirkung der Diastase geht dieses lösliche Stärkemehl in Amylodextrin über, welches sich auf Jodzusatz violett färbt. Eine Rothfärbung der in der Zuckerbildung begriffenen Masse tritt ein, wenn durch weitere Einwirkung der Diastase Erythrodextrin entstanden ist, und endlich verschwindet der Eintritt einer Färbung vollständig, wenn nach Beendigung der Zuckerbildung nur Maltose und Achrodextrin vorhanden sind. Bei der Untersuchung der Maische auf normale Verzuckerung ist demnach stets die qualitative Prüfung mit Jodlösung auszuführen. Die filtrirte, klare, kalte Maische giebt mit Jodlösung (1 Thl. Jod, 2 Thle. Jodkalium, 10 Thle. Wasser) keine violette oder rothe Farbenerscheinungen, wenn Amylo- oder Erythrodextrine fehlen. Die Maltosemenge beträgt in normalen Maischen ungefähr 80 Proc. der gelösten Kohlehydrate.

Finden Färbungen durch Jodlösung statt, so ist der Verzuckerungsprocess schlecht geleitet. Fehler können sein: schlechtes Malz oder zu kleine Mengen, zu niedrige oder zu hohe Maischtemperatur [1]).

Um sich von dem Grade der Zerkleinerung der Maische zu überzeugen, bringt man 1 l der wohl durchmischten, hefefreien Maische auf ein Sieb von 1 mm Maschenweite und lässt so lange einen gelinden Strahl Wasser auf das Sieb laufen, bis keine Theilchen mehr durchgespült werden. Auf dem Siebe bleiben die unzerkleinerten Kartoffelstücke, unaufgeschlossene Maiskörner, gröbere Schalen und Malzkörner zurück, so dass man ein ungefähres Bild von der Beschaffenheit der Maische gewinnen kann.

Die unaufgeschlossene Stärke findet man, wenn man den Beutel, durch welchen die Maische filtrirt war, stark presst, den abgepressten Theil mit Wasser wäscht und absitzen lässt; das etwa vorhandene Stärkemehl wird durch Jodlösung blau gefärbt.

---

[1]) Die normale Verzuckerungstemperatur beträgt etwa 60° C.

Die **quantitative Bestimmung** geschieht in folgender Weise: 1000 g süsse Maische einer gut entnommenen Durchschnittsprobe werden in einer 10 l fassenden Flasche mit Wasser kräftig umgeschüttelt und nach dem Absetzen mittelst eines Hebers von der überstehenden klaren Flüssigkeit befreit. Diese Operation führt man zehnmal aus. Zum Schluss filtrirt man den Rückstand ab, wäscht mit Alkohol und Aether aus und wägt ihn, nachdem man ihn nach geschehenem Vortrocknen bei 100° längere Zeit an der Luft hat liegen lassen. In dem darauf sehr fein gemahlenen Pulver wird die Stärke, wie unter „Rohstoff" (S. 404 ff.) angegeben, nach dem Verfahren von Reinke bestimmt ohne oder mit Anwendung des Hochdrucks; im letzteren Falle erhält man etwas zu hohe Zahlen.

Die Methode von Spitzer ist zwar rasch ausführbar, giebt aber nach der von Märcker verbesserten Art auch nur Näherungswerthe.

Man entnimmt sorgfältigst eine Durchschnittsprobe von 200 g Maische, verdünnt mit der zweifachen Wassermenge und giesst die Mischung durch ein Sieb mit 1 mm Maschen in ein, 1 l fassendes Metallgefäss. Den Siebrückstand drückt man mit einer flachen Pipette aus, zerreibt ihn in einer Reibschale unter Zusatz groben Sandes und schlämmt alles sorgfältig in das eiserne Gefäss. Der Inhalt desselben wird nun mit 25 ccm Malzextract zwei Stunden bei 65° C. digerirt und auf 1 l aufgefüllt. 100 ccm des Filtrats werden invertirt, auf 1 l aufgefüllt. Die zur Zuckerbestimmung zu verwendenden 50 ccm enthalten alsdann bei zwanzigprocentigen Maischen 0,2 g Dextrose, der Vergleich gegen die Zuckerbestimmung im Maischfiltrat ergiebt die unaufgeschlossene Stärke.

Beispiel für die Berechnung der Versuchsresultate:

Saccharometer . . 25,9 Proc.
Maltose . . . . . 16,42 Proc. } = 22,66 Dextrosewerth
Dextrin . . . . . 4,83 Proc. }
Nichtkohlehydrate 4,65 Proc.
Säure (als Milchsäure berechnet) (0,2°) = 0,09 Proc.
$Z + D$ (Cu) : Z (Cu) = 100 : 50
Wirklicher Quotient 82,00 Proc.
Scheinbarer (Dextrosequotient) 87,5 Proc.

Die scheinbaren Quotienten schwanken meist zwischen 84 bis 91 Proc.; sie sind bei Kartoffeln niedrig, bei Mais, Dari u. s. w. hoch. Presshefenmaischen zeigen meist nur die Hälfte der Concentration, auch schleimige Beschaffenheit, da die Materialien höchstens theilweise unter Hochdruck gedämpft werden.

Ferneres Beispiel:

Treberrückstand 3 Proc. mit 30 Proc. Dextrosewerth =	0,9 Proc. Dextrose
Filtrat 97 Proc. mit 22,6 Proc. Dextrosewerth	21,92 „ „
	22,82 Proc. Dextrose

Von 22,82 Thln. waren mithin 0,9 Thle. nicht aufgeschlossen = 3,9 Proc. Die Befunde schwanken meist zwischen 3 bis 8 Proc.

Bei Umrechnung der Gewichtstheile auf Raumtheile nimmt man das specifische Gewicht des Rückstandes zu 1,5 an. — Im Durchschnitt sind für Maischen mit einer Saccharometeranzeige von 20 Proc. 3 Vol.-Proc.

Treber in Rechnung zu setzen. — Presshefenmaischen enthalten oft von dem Gesammtstärkewerth über 20 Proc. nicht aufgeschlossen.

d) *Säurebestimmung* s. Hefenmaische (S. 428).

e) *Bestimmung der Stickstoffkörper.* α) Gesammtstickstoff. Zur Bestimmung des löslichen Theiles werden 10 g Filtrat im Kölbchen eingedampft und nach Kjeldahl's Methode bestimmt, während man den unlöslichen Antheil findet, indem man 2 g des zur Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke gewonnenen Rückstandes nach der Methode Kjeldahl analysirt.

β) Löslicher Eiweissstickstoff. 10 g Filtrat werden mit 100 ccm Wasser aufgekocht und mit aufgeschlemmtem Kupferhydroxyd (ungefähr 0,4 g) und 5 ccm einprocentiger Essigsäure versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und nach Kjeldahl verarbeitet.

γ) Peptonstickstoff. 10 g Filtrat werden mit 50 ccm Wasser, 15 ccm zwanzigprocentiger Salzsäure und phosphorwolframsaurem Natron versetzt. Der Niederschlag wird mit verdünnter phosphorwolframsaurer Natronlösung (1 : 4) gewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Der erhaltene Stickstoff — Eiweissstickstoff ist Peptonstickstoff.

δ) Der Gehalt an Amidstickstoff wird aus der Differenz zwischen Gesammtstickstoff und Protein- + Peptonstickstoff gefunden.

Beispiel über die

Veränderung der Stickstoffhaltigen Verbindungen während der Gährung nach Behrend:

Maische	Gesammtstickstoff der Maische in Proc.	Davon löslich		Amidartige N-Verbindungen				Nichtamidartige Verbindungen		Stickstoff als Eiweiss in der Maische
				Im Filtrat Proc.		In der Maische Proc.				
		Proc. des Filtrats	Proc. der Maische	Abgespalten als NH_3	Als Amidosäure	Abgespalten als NH_3	Als Amidosäure	Im Filtrat	In der Maische	
1. süss . . .	0,263	0,137	0,133	0,062	0,060	0,060	0,058	0,015	0,015	0,145
vergohren	0,261	0,108	0,105	0,027	0,050	0,026	0,049	0,031	0,03	0,186
2. süss . . .	0,292	0,156	0,152	0,069	0,068	0,067	0,066	0,019	0,019	0,159
vergohren	0,310	0,110	0,107	0,034	0,055	0,033	0,054	0,021	0,020	0,223

Durch die Gährung wird derjenige Stickstoff, welcher von der wachsenden Hefe aufgenommen wird, unlöslich.

Durch Vergleich des in den klaren Filtraten der süssen Maische und der vergohrenen Maische enthaltenen Stickstoffs findet man diejenige Menge, welche zur Hefebildung gedient hat.

Verwerthung des Stickstoffs und der Stärke in Presshefemaischen. Dieselbe unterliegt grossen Schwankungen und richtet sich in erster Linie nach der Zusammensetzung der angewendeten Maischmaterialien. — Im Allgemeinen ist die Ausnutzung der letzteren in der Presshefenfabrikation den folgenden Zahlen entsprechend eine sehr unvollkommene.

Von 100 Thln. gemaischtem Stickstoff waren:

46,2 Thle. unaufgeschlossen,
18,6 „ zur Hefenbildung benutzt,
35,2 „ nicht zur Hefenbildung benutzt.

Von 100 Thln. in süsser Maische gelöstem Stickstoff wurden zur Hefenbildung benutzt: 34,6 Thle.

Von 100 Thln. gemaischter Stärke

blieben unaufgeschlossen	13,1	Proc.
wurden zu Alkohol	67,1	„
blieben unvergohren	9,8	„
sind unbestimmbar zersetzt . .	10,0	„

Von 100 Thln. gelöster Stärke wurden zu Alkohol

(Reinlichkeit der Gährung) . .	77,2	Proc.
blieben unvergohren	11,3	„
waren unbestimmbar zersetzt .	11,5	„

f) *Mikroskopische Prüfungen* siehe am Ende der Abtheilung Maische.

III. Gährende und vergohrene Maischen. *Uebersicht.* Während der Gährung vermindert sich unter Kohlendioxyd- und Alkoholbildung das Gewicht der Maische, dagegen bleibt das Volumen constant. Das Fortschreiten der Gährung beobachtet man durch die Abnahme des specifischen Gewichts, zu dessen Bestimmung man das Balling'sche Saccharometer benutzt. Die Anzeige dient nur zu vergleichenden Untersuchungen, da dieselbe von den in der vergohrenen Maische enthaltenen Substanzen zum Theil in entgegengesetzter Weise beeinflusst wird, z. B. von Alkohol, der leichter ist als Wasser. Die Controle der Temperaturen bei gährenden Maischen ist von besonderer Wichtigkeit.

a) *Scheinbare Vergährung* ist die Saccharometeranzeige in der alkoholischen Maische bei 14° R., nachdem im verschlossenen Trichter filtrirt und durch Schütteln das Kohlendioxyd entfernt ist.

b) *Die wirkliche Vergährung* wird gefunden aus der Saccharometeranzeige der Maische bei 14° R., nachdem aus einer gewogenen Menge der Alkohol durch Kochen entfernt worden und der Rückstand auf das ursprüngliche Gewicht wieder aufgefüllt ist.

c) *Gährende Maische.* Um den Gährungsvorgang in verschiedenen Stadien kennen zu lernen, ist es wünschenswerth, die Gährung durch Abtödtung der Hefe schnell bei einem gewünschten Punkte zu

unterbrechen, um hierdurch die Maische haltbar und transportabel zu machen. Zu diesem Zwecke kann man sie entweder in einem geschlossenen Gefässe erhitzen oder durch Zusatz von 10 ccm einer einprocentigen Sublimatlösung zu 1 l die Hefe abtödten und dadurch die Maische conserviren. Die Volumvermehrung durch diesen Zusatz ist bei der späteren Berechnung zu berücksichtigen.

d) *Vergohrene Maischen.* Bestimmmung der Maltose und des Dextrins. Zu 200 ccm Maischfiltrat fügt man 5 ccm Bleiessiglösung und so viel Wasser, dass man 250 ccm erhält, entfernt aus 200 ccm des Filtrats das überschüssige Blei mit Schwefelsäure, verdünnt auf 250 ccm, filtrirt, fügt zu 100 ccm des Filtrats 100 ccm Wasser und benutzt 25 ccm zur Reduction für die Bestimmung der Maltose wie bei „süsser Maische“.

Zur Dextrinbestimmung werden 100 ccm der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit mit 7,5 ccm reiner Salzsäure invertirt und nach dem Neutralisiren mit Natronlauge auf 200 ccm aufgefüllt; in 25 ccm der erhaltenen Flüssigkeit wird die Reduction zur Bestimmung des Gesammtdextrosegehaltes ausgeführt. Sollte die vergohrene Maische noch so viel Zucker enthalten, dass bei der Reduction sämmtliches Kupfer reducirt wird, so muss nach der Inversion eine verdünntere Lösung in Anwendung gebracht werden.

Meistens entspricht die scheinbare Saccharometerangabe der vergohrenen Maische ihrem Gehalte an Maltose + Dextrin; bei Maismaischen ist der Gehalt an Kohlehydraten jedoch höher.

e) *Die Untersuchung auf unaufgeschlossene Stärke* in der vergohrenen Maische ist wie bei der süssen Maische auszuführen (S. 415). Dasselbe gilt für die Bestimmung der Stickstoffkörper.

f) *Die Diastase* wird in der vergohrenen Maische wie bei Malz (S. 407) bestimmt. Diese Bestimmung ist sehr wichtig und stets dann auszuführen, wenn eine mangelhafte Gährung aus unbekannten Gründen eingetreten ist. Die Diastase soll stets in der vergohrenen Maische vorhanden sein, um noch während der Gährung eine langsame Verzuckerung des Dextrins zu bewirken. — Zur qualitativen Prüfung versetzt man 100 ccm Maischfiltrat mit 10 ccm eines erkalteten, durch Aufkochen von 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser bereiteten Stärkekleisters und digerirt bei 60° C. Nach einer halben Stunde darf die angestellte Jodprobe keine Farbenreaction mehr geben.

g) *Bestimmung der Säure*, siehe Hefenmaischen (S. 428). Einen wirklichen Werth für die Betriebscontrole hat nur die Bestimmung des Säurezuwachses; man ermittelt deshalb den Säuregehalt der süssen Maische nach dem Hefezusatz, sowie den Säuregehalt der vergohrenen Maische und erhält als Differenz die während der Gährung gebildete Säuremenge.

h) *Bestimmung des Alkohols*[1]. Uebersicht. Um sofort den Alkoholgehalt der Maische zu erfahren, müsste die unfiltrirte, wohl zerkleinerte Maische zur Verarbeitung gelangen. (Zugefügte Paraffinstückchen verhindern das Ueberschäumen.) Da sich jedoch Durchschnittsproben in diesem Sinne schwer nehmen lassen, wird fast allgemein die Untersuchung mit dem Filtrate ausgeführt. Zur Berechnung des zu erwartenden Alkoholertrages ist deshalb von dem festgestellten Volumen der Maische das Volumen der Treber abzuziehen.

Ausführung. 100 ccm des unter Verhütung der Alkoholverdunstung gewonnenen Maischfiltrats von 15,5° C. werden mit 50 ccm Wasser in einem ungefähr 400 ccm fassenden Kolben der Destillation unterworfen, bis man 100 ccm Destillat erhalten hat. Als Kühler benutzt man einen Glaskühler, zur Dephlegmation einen gläsernen Kugelaufsatz. In dem auf 15,5° C.[2]) abgekühlten und auf 100 ccm aufgefüllten Destillat bestimmt man mittelst Pyknometer das specifische Gewicht, bezw. den Alkoholgehalt nach Volumprocenten.

---

[1]) In der Spiritusindustrie berechnet man den Alkoholgehalt immer noch nach Volumprocenten. Laut Bundesrathsbeschluss vom 12. Juli 1888 kommen seit dem 1. Juli 1889 statt der bisher üblichen Alkoholometer in Volumenprocenten nach Tralles, Alkoholometer nach Gewichtsprocenten im amtlichen und demzufolge auch im Handelsverkehr ausschliesslich zur Verwendung.

Normaltemperatur 15° des hunderttheiligen Thermometers. Das specifische Gewicht des reinen Alkohols, bezogen auf Wasser von 15° C. ist hiernach bei + 15° C. 0,79425.

[2]) Diese Temperatur ist bei allen Bestimmungen sorgfältig inne zu halten.

Tabelle zum Vergleich der specifischen Gewichte weingeistiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, nach alten Tabellen, die der Verbesserung bedürfen.

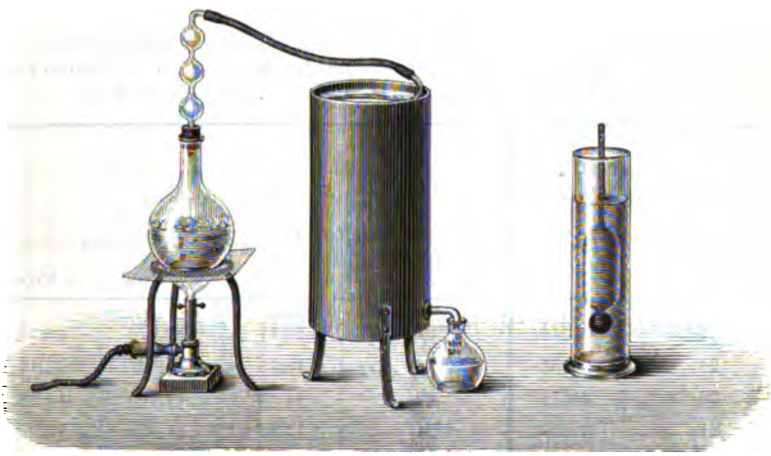
Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.	Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15° C. (12° R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5° C. (12,5° R.) Wasser = 0,9991.
1	0,9985	0,9985	0,9976	30	0,9655	0,9657	0,9646
2	0,9970	0,9970	0,9961	31	0,9643	0,9645	0,9634
3	0,9956	0,9956	0,9947	32	0,9631	0,9633	0,9622
4	0,9942	0,9942	0,9933	33	0,9618	0,9620	0,9609
5	0,9928	0,9928	0,9919	34	0,9605	0,9607	0,9596
6	0,9915	0,9915	0,9906	35	0,9592	0,9595	0,9583
7	0,9902	0,9902	0,9893	36	0,9579	0,9582	0,9570
8	0,9890	0,9890	0,9881	37	0,9565	0,9568	0,9556
9	0,9878	0,9878	0,9869	38	0,9550	0,9553	0,9541
10	0,9866	0,9867	0,9857	39	0,9535	0,9538	0,9526
11	0,9854	0,9855	0,9845	40	0,9519	0,9522	0,9510
12	0,9843	0,9844	0,9834	41	0,9503	0,9506	0,9494
13	0,9832	0,9833	0,9823	42	0,9487	0,9490	0,9478
14	0,9821	0,9822	0,9812	43	0,9470	0,9473	0,9461
15	0,9811	0,9812	0,9802	44	0,9452	0,9456	0,9444
16	0,9800	0,9801	0,9791	45	0,9435	0,9439	0,9427
17	0,9790	0,9791	0,9781	46	0,9417	0,9421	0,9409
18	0,9780	0,9781	0,9771	47	0,9399	0,9403	0,9391
19	0,9770	0,9771	0,9761	48	0,9381	0,9385	0,9373
20	0,9760	0,9761	0,9751	49	0,9362	0,9366	0,9354
21	0,9750	0,9751	0,9741	50	0,9343	0,9348	0,9335
22	0,9740	0,9741	0,9731	51	0,9323	0,9328	0,9315
23	0,9729	0,9731	0,9720	52	0,9303	0,9308	0,9295
24	0,9719	0,9721	0,9710	53	0,9283	0,9288	0,9275
25	0,9709	0,9711	0,9700	54	0,9263	0,9267	0,9254
26	0,9698	0,9700	0,9689	55	0,9242	0,9247	0,9234
27	0,9688	0,9690	0,9679	56	0,9221	0,9226	0,9213
28	0,9677	0,9679	0,9668	57	0,9200	0,9205	0,9192
29	0,9666	0,9668	0,9657	58	0,9178	0,9183	0,9170

Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5⁰ C. (12,5⁰ R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15⁰ C. (12⁰ R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5⁰ C. (12,5⁰ R.) Wasser = 0,9991.	Volumprocente Alkohol	Specif. Gewicht bei 15,5⁰ C. (12,5⁰ R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15⁰ C. (12⁰ R.) Wasser = 1,0000.	Specif. Gewicht bei 15,5⁰ C. (12,5⁰ R.) Wasser = 0,9991.
59	0,9156	0,9161	0,9148	80	0,8639	0,8644	0,8631
60	0,9134	0,9139	0,9126	81	0,8611	0,8616	0,8603
61	0,9112	0,9117	0,9104	82	0,8583	0,8588	0,8575
62	0,9090	0,9095	0,9082	83	0,8555	0,8559	0,8547
63	0,9067	0,9072	0,9059	84	0,8526	0,8530	0,8518
64	0,9044	0,9049	0,9036	85	0,8496	0,8500	0,8488
65	0,9021	0,9026	0,9013	86	0,8466	0,8470	0,8458
66	0,8997	0,9002	0,8989	87	0,8436	0,8440	0,8428
67	0,8973	0,8978	0,8965	88	0,8405	0,8409	0,8397
68	0,8949	0,8954	0,8941	89	0,8373	0,8377	0,8365
69	0,8925	0,8930	0,8917	90	0,8339	0,8344	0,8332
70	0,8900	0,8905	0,8892	91	0,8306	0,8311	0,8299
71	0,8875	0,8880	0,8867	92	0,8272	0,8277	0,8265
72	0,8850	0,8855	0,8842	93	0,8237	0,8242	0,8230
73	0,8825	0,8830	0,8817	94	0,8201	0,8206	0,8194
74	0,8799	0,8804	0,8791	95	0,8164	0,8169	0,8157
75	0,8773	0,8778	0,8765	96	0,8125	0,8130	0,8118
76	0,8747	0,8752	0,8739	97	0,8084	0,8089	0,8077
77	0,8720	0,8725	0,8712	98	0,8041	0,8046	0,8034
78	0,8693	0,8698	0,8685	99	0,7995	0,8000	0,7988
79	0,8665	0,8671	0,8658	100	0,7946	0,7951	0,7939

Die directe Bestimmung lässt sich sehr leicht ausführen durch Einsenken von Spindeln, welche so klein sind, dass sie in 100 ccm Flüssigkeit noch bequem schwimmen. Die Scala muss für 1 Proc. mindestens 10 mm betragen und $^1/_5$ Proc. noch abzulesen gestatten. Auf einer Spindel befinden sich etwa 3 Proc.

Wesentlich für die Genauigkeit der Bestimmung ist, dass das wohlgereinigte und getrocknete Alkoholometer langsam bis etwas über den Punkt, bis zu welchem es wahrscheinlich eintaucht, in die Flüssigkeit eingesenkt wird und nun, ohne dass es die Wandung des Cylinders berührt, die Ablesung unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in bekannter Weise vorgenommen wird. Für die Praxis ist die Benutzung nebenstehend abgebildeten Apparates empfehlenswerth (Fig. 92). Bei Schlempen ist

Fig. 92.



die Neutralisation des Filtrates durch Magnesiamilch oder Natronlauge zu empfehlen, da die bei der Destillation übergehenden Säuren das specifische Gewicht des Destillats erhöhen und geringe Alkoholmengen leicht übersehen lassen.

Man verfährt daher in der Praxis wie folgt:

Frische Schlempe wird aus dem Apparat in einer Blechflasche (Milchkanne) aufgefangen, welche verschlossen und in kaltes Wasser zum Abkühlen auf 15,5° C. gesetzt wird. Von der schnell durch einen lockeren Beutel gedrückten Probe werden 500 ccm ($^1/_2$ l) ohne Verlust in den grösseren Kochkolben gegossen. Die Destillation geschieht nun wie oben unter Zusatz von in Wasser vertheilter gebrannter Magnesia. Es wird so lange gekocht, bis das untergesetzte 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke gefüllt ist. Dasselbe enthält den sämmtlichen Alkohol, und zwar in fünffacher Concentration.

Analysenbeispiel einer vergohrenen Maische:

Saccharometer	1,1	Proc.
Maltose	0,41	„
Dextrin	0,80	„

Gesammtsäure . (0,9°) (= als Milchsäure berechnet 0,40 Proc.)
Fixe Säure . . (0,7°) (= Milchsäure . . . . . . 0,31 „)
Flüchtige Säure (0,2°) (= als Essigsäure berechnet 0,06 „)
Alkohol . . . . 10,1 Vol.-Proc.

Durch Multiplication der vergohrenen Saccharometergrade einer Maische mit 0,55 ermittelt man ebenfalls annähernd den Alkoholgehalt.

Weiss man mithin die vergohrenen Saccharometergrade einer Maische, so lässt sich hieraus die Controle vollführen. Folgende Tabellen erleichtern die Berechnung:

Tabellen zur Vorausbestimmung der Ausbeute.

Bei nachfolgender Tabelle ist zu beachten, dass zu unterscheiden sind „Maischraum", „Maische" und „Maischfiltrat". Maische ist = Maischraum abzüglich Steigraum. Maischfiltrat ist = Maische abzüglich Trebern.

I.		II.			
100 l Maischfiltrat geben:		100 l Maische geben:			
bei vergohrenen Saccharometergraden	Proc. Spiritus	bei vergohrenen Saccharometergraden	bei einem Trebergehalt von 2 Proc.	3½ Proc.	5 Proc.
24	13,44	24	13,17	12,97	12,76
23	12,81	23	12,75	12,36	12,17
22	12,19	22	11,94	11,76	11,58
21	11,55	21	11,32	11,15	10,97
20	10,96	20	10,74	10,58	10,41
19	10,35	19	10,14	9,99	9,83
18	9,77	18	9,58	9,43	9,28
17	9,18	17	9,00	8,86	8,72
16	8,59	16	8,42	8,29	8,16
15	8,03	15	7,87	7,75	7,63
14	7,45	14	7,30	7,19	7,08
13	6,89	13	6,75	6,65	6,55
12	6,32	12	6,19	6,10	6,00
11	5,78	11	5,66	5,58	5,49
10	5,22	10	5,12	5,04	4,96

Ebenso erleichtert nachstehende Tabelle die Berechnung des Stärkewerthes und der Alkoholausbeute bei bekanntem Quotienten.

Berechnung des Stärkegehalts nach der Saccharometeranzeige.

Mit nachstehender Tabelle soll der Stärkewerth der eigentlichen Maischflüssigkeit (Würze) berechnet werden.

Saccharometergrade	Quotient 100		Quotient 95		Quotient 90		Quotient 85		Quotient 80	
	100 l Maischwürze entsprechen kg Stärke	Gehalt des Maischfiltrats an Alkohol (in Vol.-Proc.), wenn von 1 kg Stärke 58 Proc. gezogen werden	100 l Maischwürze entsprechen kg Stärke	Gehalt des Maischfiltrats an Alkohol (in Vol.-Proc.), wenn von 1 kg Stärke 58 Proc. gezogen werden	100 l Maischwürze entsprechen kg Stärke	Gehalt des Maischfiltrats an Alkohol (in Vol.-Proc.), wenn von 1 kg Stärke 58 Proc. gezogen werden	100 l Maischwürze entsprechen kg Stärke	Gehalt des Maischfiltrats an Alkohol (in Vol.-Proc.), wenn von 1 kg Stärke 58 Proc. gezogen werden	100 l Maischwürze entsprechen kg Stärke	Gehalt des Maischfiltrats an Alkohol (in Vol.-Proc.), wenn von 1 kg Stärke 58 Proc. gezogen werden
28	28,22	16,36	26,81	15,54	25,40	14,72	23,99	13,91	22,58	13,09
27	27,19	15,77	25,73	14,98	24,47	14,19	23,11	13,40	21,75	12,61
26	26,01	15,08	24,70	14,32	23,41	13,57	22,11	12,82	20,81	12,06
25	24,87	14,42	23,63	13,70	22,38	12,98	21,14	12,26	19,90	11,54
24	23,77	13,79	22,58	13,10	21,39	12,41	20,21	11,72	19,01	11,03
23	22,71	13,17	21,57	12,51	20,44	11,85	19,30	11,19	18,17	10,54
22	21,62	12,54	20,55	11,92	19,46	11,29	18,38	10,66	17,30	10,03
21	20,57	11,93	19,54	11,33	18,51	10,74	17,48	10,14	16,45	9,54
20	19,49	11,30	18,52	10,74	17,54	10,17	16,57	9,61	15,59	9,04
19	18,45	10,70	17,53	10,17	16,61	9,63	15,68	9,09	14,76	8,56
18	17,39	10,09	16,52	9,58	15,65	9,08	14,78	8,57	13,91	8,07
17	16,35	9,48	15,53	9,04	14,72	8,54	13,90	8,06	13,08	7,59
16	15,35	8,90	14,57	8,45	13,81	8,01	13,05	7,57	12,28	7,12
15	14,33	8,31	13,61	7,89	12,90	7,48	12,18	7,06	11,46	6,65
14	13,32	7,73	12,65	7,34	11,99	6,95	11,32	6,57	10,66	6,18
13	12,32	7,15	11,70	6,79	11,09	6,43	10,47	6,07	9,86	5,72
12	11,32	6,57	10,75	6,24	10,19	5,91	9,62	5,58	9,06	5,25

Tabelle zur Bestimmung des scheinbaren Vergährungsgrades und des Alkoholgehalts von Maischen, von deren Extract 78 Proc. so vergähren, dass 1 kg vergohrener Extract 60 Literprocente Alkohol liefert.

Saccharometeranzeige der süssen Maische	Scheinbarer Vergährungsgrad (= Saccharometeranzeige der vergohrenen Maische)	Alkoholgehalt der vergohrenen Maische Proc.
15	0,825	7,45
16	0,925	7,98
17	1,025	8,51
18	1,125	9,05
19	1,225	9,59
20	1,30	10,13
21	1,375	10,69
22	1,45	11,24
23	1,55	11,80
24	1,65	12,37
25	1,75	12,94
26	1,85	13,52
27	1,95	14,09
28	2,075	14,68
29	2,175	15,26
30	2,3	15,86

Obige Tabelle giebt einen Anhalt, wie weit man bei gutem Betriebe und vollständiger Vergährung des in den Maischen enthaltenen Zuckers die Vergährung führen kann und welche Alkoholgehalte in den Maischfiltraten man in diesem Falle haben muss. Die vom Maischraum zu erwartende Ausbeutung erhält man nach Abzug der auf den Steigraum und die Treber entfallenden Mengen.

Die **Berechnung der Alkoholausbeuten** geschieht folgendermaassen:

1) **Maische.**

Gährbottichinhalt	2250 l
ab für Steigraum	200 l (auszumessen)
ab für Treber von 2050 l Maische à 3 Proc.	61,5 l
Maischwürze . . . . =	1988,5 l

Anzeige des Destillirapparates 11,0 Vol.-Proc.

Der Bottich muss liefern: $\frac{1988,5 \times 11,0}{100} = 218,7$ l à 100 Proc.

Das Volumen des Steigraums muss bestimmt werden. Der Gehalt an Trebern ist in dem Beispiel zu 3 Proc. angenommen; in der Praxis schwankt dieser Gehalt zwischen 2 und 5 Vol.-Proc., und zwar haben Maischen aus stärkereichen Kartoffeln einen niedrigen, Maischen aus stärkearmen Kartoffeln einen hohen Gehalt.

2) Schlempe. 100 l Maischraum geben:

a) bei Apparaten mit besonderem Lutterablauf 100 l Schlempe,
b) bei Apparaten ohne besonderen Lutterablauf 115 l Schlempe.

2250 l Maischraum geben danach a) 2250 l, b) 2587 l Schlempe.
Die Anzeige des Destillirapparates ist 0,8 Vol.-Proc., der wirkliche Gehalt der Schlempe also:

$$a) \frac{2250 \times 0,16}{100} = 3,6 \text{ l Spiritus à 100 Proc.;}$$

$$b) \frac{2587 \times 0,16}{100} = 4,14 \text{ l.}$$

Die Berechnungen erstrecken sich mithin entweder auf die Maische, das Maischfiltrat oder den Maischraum.

Anhaltspunkte zur Feststellung der Ausnutzung des Rohmaterials auf Spiritus. Gährungsgleichung:

Traubenzucker	=	Kohlendioxyd	+	Alkohol
$C_6H_{12}O_6$	=	$2\,CO_2$	+	$2\,C_2H_6O$
180	=	88	+	92
100 g	=	48,3 g	+	51,1 g.

100 l Alkohol à 100 Proc. = 79,46 kg Alkohol à 100 Proc. nach Tralles; nach Mendelejeff = 79,38 kg.

100 kg	Stärke	theoretisch	= 71,61 l	Spiritus à 100 Proc.
100 „	Dextrose	„	= 64,64 l	„ „ „ „
100 „	Rohrzucker	„	= 67,83 l	„ „ „ „

90 kg Stärke = 95 kg Rohrzucker = 100 kg Dextrose.

100 l Alkohol à 100 Proc.	= 139,7 kg	Stärke,
100 l „ „ „ „	= 155,2 „	Dextrose,
100 l „ „ „ „	= 147,1 „	Rohrzucker.

Vielfach berechnet man die Spiritusausbeute auf 1 kg der verwendeten Stärke. Letztere wird ermittelt aus der Analyse der verbrauchten Materialien oder aus der Saccharometeranzeige der Maische unter der Annahme eines bestimmten Quotienten (s. Tab. S. 425) und unter Berücksichtigung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten, der Treber und des Steigraumes.

Bei Hefenmaischen ist der grosse Verlust durch Säuerung zu beachten, weshalb für Gerste nur 40 Proc. Stärke in Anrechnung zu bringen sind. 100 Grünmalz = 66 Gerste. — Bei Gerste zum Maischen rechnet man 50 Proc. Stärke, da beim Keimen Verluste entstehen; es stellt sich die Berechnung also folgendermaassen:

Werden auf 100 l Maischraum 75 kg Kartoffeln mit 20 Proc. Stärkegehalt oder 25 kg Mais mit 60 Proc. Stärkegehalt angemaischt, so ergiebt sich folgende Rechnung:

75 kg Kartoffeln à 20 Proc.	=	15 kg Stärke,
3 „ Gerste à 50 Proc. (zum Verzuckern als Malz erforderlich)	=	1,5 „ „
	Summa	16,5 kg Stärke,

oder

25 kg Mais à 60 Proc. Stärke	=	15 kg Stärke,
3 „ Gerste à 50 „ „	=	1,5 „ „
	Summa	16,5 kg Stärke.

Angenommen, dass von einem Kilogramm Stärke gezogen werden:

	60 Literproc.	56 Literproc.	50 Literproc.	
so erhält man	990 „	924 „	825 „	von 100 l Maischraum
oder	9,9 Proc.	9,24 Proc.	8,25 Proc.	vom Maischraum.

An Alkohol erzielt man pro Kilogramm Stärke:

bei schlechtem Betriebe	40	Literproc. Alkohol,
„ mittlerem Betriebe	50	„ „
„ gutem Betriebe	56	„ „
„ ausgezeichnetem Betriebe . .	60	„ „

1 Literprocent = 10 ccm absoluten Alkohols.

Die Verluste vertheilen sich auf unaufgeschlossene Stärke, unvergohrenen Zucker und auf die sogenannte „Unreinlichkeit" der Gährung.

Unreinlichkeitsquotient. Als solchen bezeichnet Märcker diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel von 100 Thln. während der Gährung verschwundenen Zuckers nicht in der Richtung der alkoholischen Gährung zersetzt wurden. Die vergohrene Menge Zucker wird berechnet durch Abzug des in der vergohrenen Maische analytisch bestimmten Zuckers von dem in der süssen Maische ermittelten. Die aus dem vergohrenen Zucker zu berechnende Ausbeute wird verglichen mit der wirklich erzielten Menge.

Bilanz der Stärkeverwerthung. Von 100 Thln. der eingemaischten Stärke

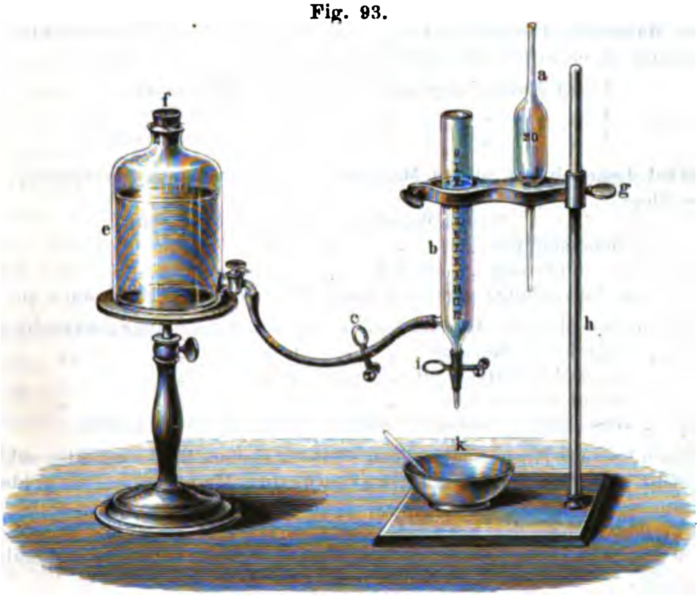
	bei schlechtem Betriebe	bei gutem Betriebe
1) bleiben unaufgeschlossen	7,5	2,0
2) bleiben unvergohren	12,0	7,1
3) gehen durch Unreinlichkeit der Gährung verloren	20,7	11,8
Summa der Verluste	40,2	20,9
Somit werden in Alkohol verwandelt	59,8	79,1

IV. Hefenmaischen. *Uebersicht.* Die grösste Controle bei den Hefenmaischen liegt in der Beobachtung der Temperaturen; diese begünstigen je nach ihrer Höhe die Entwickelung der einzelnen Fermente. — *Hefengut* und *Mutterhefe* (resp. gährende Hefe) erheischen meist nur eine Bestimmung der Saccharometeranzeige, der Säure und des mikroskopischen Bildes.

a) *Die Bestimmungen des Hefengutes.* **Ausführung, sobald sie ausführlich gewünscht werden, wie bei der süssen Maische. — Die ausführliche Untersuchung der gährenden Hefenmaische und der Mutterhefe geschieht nach den bei vergohrener Maische (S. 418 ff.) angeführten Methoden.**

b) *Bestimmung der Säure. Uebersicht.* **Ausser der bei der Gährung in kleinen Mengen entstehenden Bernsteinsäure kommen in Frage die Essigsäure und Milchsäure. Während in der süssen Maische nur geringe Mengen der letzteren Säure durch das Grünmalz und beim Maischprocesse gebildet werden, wird in dem sauren Hefengut absichtlich bei geeigneter Temperatur (ungefähr 12 Stunden hindurch**

Fig. 93.



bei 52,5° C.) Milchsäureferment zur Entwickelung gebracht. In der gährenden Hefe und in der gährenden Maische findet eine weitere Säuerung statt. Die etwa vorhandenen Buttersäure- und Essigfermente gelangen bei bestimmten Temperaturen in unerwünschter Weise zur Entwickelung; die Bestimmung dieser flüchtigen Säuren ist daher ebenfalls Gegenstand der Untersuchung. Die Vermeidung der schädlichen Säurenbildung (Buttersäure, Essigsäure), welche auf Kosten der alkoholbildenden Stoffe vor sich geht, geschieht durch kräftige Aussaat des Milchsäurefermentes und durch Innehaltung einer ganz bestimmten Temperatur.

Ausführung der Untersuchung. **a) Gesammtsäure. 20 ccm des Maischfiltrats werden mit Normallauge titrirt, bis ein Tropfen auf**

neutralem Lackmuspapier keine alkalische oder saure Reaction erkennen lässt (Fig. 93, a. v. S.).

b) Fixe Säure. 100 ccm des Maischfiltrats werden wiederholt bis auf $^1/_4$ des Volumens in einer Porcellanschale eingedampft und auf 100 ccm wieder aufgefüllt; 20 ccm gelangen zur Titration.

c) Flüchtige Säure. Ausser der Differenz zwischen der unter a) und 1) gefundenen Säuremenge ergiebt sich der Gehalt an flüchtiger Säure. Destillirt man mehrfach die flüchtige Säure aus einem Kolben ab und titrirt das vereinte Destillat, so ist auch in dieser Weise ihre Menge zu ermitteln.

Berechnung: In der Praxis bezeichnet man bei den Säurebestimmungen den Gehalt an Säuren in den Maischen meistens nur mit Angabe der für 20 ccm Maischfiltrat erforderlichen Cubikcentimeter Normallauge-Grade. — Am genauesten ist natürlich die Umrechnung auf Gewichtsprocente.

1 ccm Natronlauge giebt an	0,09	g	Milchsäure,
1 „ „ „ „	0,06	„	Essigsäure,
1 „ „ „ „	0,049	„	Schwefelsäure.

Wird demnach auf 20 ccm Maische 1 ccm Natronlauge verbraucht, so enthalten diese

20 ccm Maische	z. B.	0,09 g	Milchsäure,
demnach 100 „	„	„ 0,45 „	„
und 1000 „ (= 1 l)		„ 4,50 „	„

1 ccm Natronlauge giebt per Liter Maische 4,50 g Milchsäure an.

Auf 20 ccm süsse Maische	darf höchstens	0,5	ccm Natronlauge	gebraucht werden.
„ 20 „ vergohrene Maische	„	1	„ „	„ „
„ 20 „ abgekühltes Hefengut	„ ungef.	2	„ „	„ „
„ 20 „ fertige Kunsthefe	„ „	2,5	„ „	„ „

1 „ Natronlauge entspricht etwa 2° Säure (Lüdersdorff).

Einen höheren Säuregehalt zeigen süsse Maischen bei Anwendung schlechter Kartoffeln und schlechten Malzes, vergohrene Maischen bei schlechter Vergährung.

Der Säuregehalt der Kunsthefen nimmt nach Anstellung mit Presshefe oder Mutterhefe bis zur Reife um ungefähr 0,3° zu, eine stärkere Zunahme ist verdächtig.

Es wirken nach Hayduck störend bei einem Gehalte an Säuren in Procenten

	auf die Gährung:	auf die Hefensprossung:
Milchsäure	2,5 Proc.	1,5 Proc.
Buttersäure	0,5 „	0,1 „
Essigsäure	1,0 „	0,6 „
Schwefelsäure	0,2 „	— „
Salzsäure	0,1 „	— „

Nicht die Ausscheidungen der Bacterien, sondern in erster Linie die Lebensthätigkeit der Bacterien wirkt schädlich auf die Entwickelung der Hefe.

V. Mikroskopische Prüfung der Maischen. Die grösste Reinlichkeit der Räume und Geräthe muss in den Gährungsgewerben verlangt werden. Bei mikroskopischer Prüfung der Maischen ist daher

nicht allein auf die Aufschliessung der stärkehaltigen Zellen, auf die Auflösung der Stärkekörner und auf die Beschaffenheit der Hefezellen, sondern auch besonders auf die Art und Zahl der Spaltpilze Acht zu geben. Letztere können sein:

Milchsäurestäbchen (meist Langstäbchen), Buttersäure- und Essigsäurebacterien (Kurzstäbchen und Coccenformen). Die Milchsäurestäbchen sind in der süssen Maische nur in geringer Menge, in dem sauren Hefengute in grösserer Entwickelung, in der Mutterhefe in grosser Menge vorhanden; in der gährenden Maische findet eine mässige Vermehrung der Langstäbchen statt. Bei Störungen im Betriebe zeigen sich sowohl im Hefengute wie in der gährenden Maische, namentlich bei schwacher Entwickelung der Langstäbchen, gern Coccenformen, deren Lebensthätigkeit die Gährthätigkeit der Hefe nicht unwesentlich hemmt. Gewisse Sarcinaformen sind geeignet, die Wirkung der Stäbchenbacterien zu ersetzen. Schlechtes Malz, unreine Gefässe, schlechte Kühlvorrichtungen, mangelhafte Gährungsführung leisten der Entwickelung der schädlichen Bacterien Vorschub.

Die Hefe erscheint im Anfange der Gährung in starken Sprossverbänden (drei bis vier), ohne Vacuolen, ohne Körnung des Protoplasma. Bei beginnender Reife nähert sich die Hefe den unter „Presshefe“ (S. 440 ff.) beschriebenen Eigenschaften. Die Reife der Hefe, welche für die Presshefefabrikation, sowie für die Abnahme der Mutterhefe von der gährenden Hefenmaische von Bedeutung ist, erkennt man an dem beendeten Wachsthum der Zellen; sie sind isolirt, von gleicher Grösse und von voller Form.

Eine genaue Methode, Ober- und Unterhefe von einander zu unterscheiden, giebt es nicht. Oft bedient man sich in Melassenbrennereien der untergährigen Bierhefe, um intensivere Gährthätigkeit hervorzurufen. Die Unterhefe nimmt in kurzer Zeit die volleren Formen der Oberhefe und lebhaftere Sprossverbandbildung an. Ein langer Zusammenhalt der jungen Sprossungen, zu vier bis acht Zellen z. B., wird bei Brennereimaischen wegen der starken Gähr- und Wachsthumserscheinungen bei den hohen Temperaturen nicht beobachtet. Die Untersuchung der Hefen auf wilde Hefen durch Beobachtung der Ascosporenbildung, der Hautbildung und Form der Bodensatzhefe bei Gährungen in klaren Würzen gewinnt in der Spiritusindustrie und Presshefenfabrikation zur Zeit an Bedeutung; die Anwendung von Reinculturen hat bereits in der Praxis bessere Erfolge gegeben.

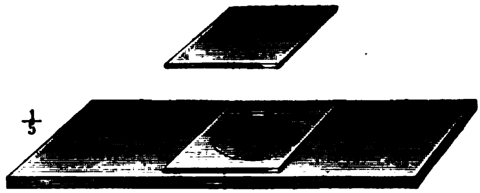
Hefenzählmethode. Die Methode beruht darauf, dass die Hefezellen, welche in einem sehr kleinen Raume von bekannter Grösse in Wasser aufgeschlämmt und gleichmässig vertheilt sind, direct mit dem Mikroskop gezählt werden.

Hefenzählapparat. Derselbe (Fig. 94, a. f. S.) besteht aus einem Objectglas, einem darauf festgekitteten, mit einem runden Ausschnitte

versehenen Deckgläschen von 0,2 mm Dicke und einer auf das Deckgläschen genau passenden Glasplatte.

Durch Auflegen der Glasplatte auf das Deckgläschen wird ein allseitig umschlossener Raum hergestellt, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient. Innerhalb des Ausschnittes ist das Objectglas durch eine feine Mikrometertheilung in Quadrate von 0,05 mm Seitenlänge getheilt.

Fig. 94.



Wenn man mit Hülfe dieses Apparates Hefezählungen in Maischen vornehmen will, um die Vermehrung der Zellen zu controliren, so sind nachfolgende Gegenstände erforderlich:

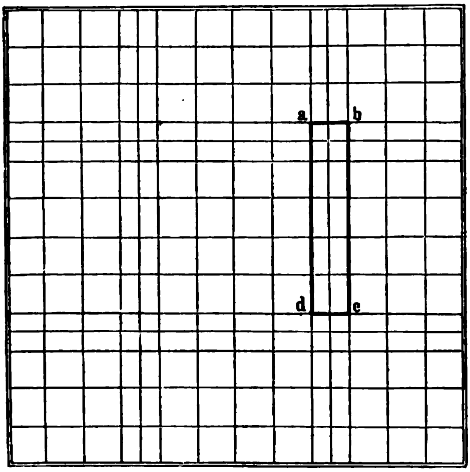
1) ein kleiner Cylinder zum Abmessen von 50 ccm,
2) ein einen halben Liter enthaltender Messkolben,
3) ein Trichter,
4) ein Glasstab.

Die Ausführung des Versuchs geschieht in folgender Weise: Da die Hefen in gährenden Flüssigkeiten immer sehr ungleich vertheilt sind, so muss vor der Probenahme die Maische anhaltend und kräftig durchgerührt werden. Von der abgenommenen Maische werden in dem Messcylinder 50 ccm abgemessen, aus diesem mit Hülfe des Trichters in den Messkolben gebracht, mit Wasser nachgespült und bis zur Marke zu einem halben Liter aufgefüllt. — Nach starkem Umschütteln der verdünnten Maische bringt man einen Tropfen dieser verdünnten Flüssigkeit mit Hülfe des Glasstabes innerhalb des Ausschnittes des Deckgläschens, schiebt rasch die Glasplatte darüber, wobei darauf zu achten ist, dass kein Luftbläschen in dem abgeschlossenen Raume enthalten ist und nimmt nach einigen Minuten, wenn die suspendirten Hefezellen sich zu Boden gesetzt haben, die Zählung vor, die am besten bei dreihundertfacher, aber auch noch bei hundertfünfzigfacher, nicht aber bei geringerer Vergrösserung sich bequem ausführen lässt. Es handelt sich darum, die durchschnittliche Zahl der innerhalb eines Quadrates der oben beschriebenen Theilung sichtbaren Hefezellen zu bestimmen. Jedes Quadrat der Theilung bildet die Grundfläche von 0,0025 qmm eines Prisma, dessen Höhe 0,2 mm und dessen Rauminhalt demnach 0,0005 cmm beträgt. Dies ist die Volumeinheit des Zählapparates.

Um die mittlere Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Hefezellen zu bestimmen, führt man die Zählung nicht in einzelnen Qua-

draten, sondern in Reihen neben einander liegender Quadrate aus. Man benutzt zur Zählung zweckmässig solche Reihen von Quadraten, die, wie aus nebenstehender Fig. 95 ersichtlich ist, von einer Linie in der Mitte durchschnitten sind und sich dadurch für das Auge leicht markiren. Man zählt also z. B. die in den fünf Quadraten *abcd* enthaltenen Zellen und nimmt die Zählung alsdann noch an fünf anderen Stellen des Präparates vor, so dass also in einem Präparat im Ganzen 30 Quadrate durchgezählt werden. Zu beachten ist, dass oftmals Zellen nicht innerhalb, sondern auf den Grenzlinien der durchzuzählenden Felder liegen. Man verfährt in diesem Falle in der Weise, dass man z. B. in dem Felde *abcd* die auf den Seiten *ab* und *bc* liegenden Zellen mitzählt, die auf den Seiten *ad* und *cd* liegenden Zellen unberücksichtigt lässt.

Fig. 95.



Alsdann macht man ein zweites Präparat, verfährt in derselben Weise und fährt damit so lange fort, bis die mittlere Zahl der in fünf Quadraten liegenden Hefezellen sich nicht mehr erheblich ändert. Im Allgemeinen genügen vier Präparate. Beispiel:

	Präparat 1	Präparat 2	Präparat 3	Präparat 4
In fünf Quadraten enthaltene Zellen	16	21	17	19
„	16	17	22	19
„	11	28	16	15
„	14	18	21	22
„	20	23	23	25
„	23	29	24	20
durchschnittlich in fünf Quadraten	16,6	22,6	20,5	20

Präparat	Mittlere Zahl der Hefezellen in fünf Quadraten
1	16,6
1 + 2	19,6
1 + 2 + 3	19,9
1 + 2 + 3 + 4	19,9 oder 20 { Gesammtdurchschnitt der ganzen Zählung

Wenn man nun berücksichtigt, dass die vorstehend gefundene Zahl die in fünf Quadraten enthaltenen Zellen angiebt, und dass die Würze in zehnfacher Verdünnung angewendet worden ist, so ist die Zahl der in der Volumeinheit der ursprünglichen Maische enthaltenen Zellen $\frac{20 \,.\, 10}{5} = 40$ Hefezellen.

Durch die Methode bestimmt man:

1) in welche Periode der Gährung die Vermehrung der Hefezellen fällt;

2) wann die Vermehrung beendet ist;

3) ob eine genügende Aussaat von Hefezellen vorhanden;

4) ob eine genügende Zahl von Hefezellen während der Gährung gebildet wird;

5) ob etwa herbeigeführte Betriebs- oder Materialveränderungen eine Vermehrung oder Verminderung der zu bildenden Hefezellen hervorbringen;

6) wie weit die Hefe durch Abnahme des Schaumes aus der Maische in der Presshefefabrikation entfernt ist.

VI. Blasenwässer der Rectificationsapparate. Als Anhaltspunkte für die Bestimmung der Verunreinigung der Blasenwässer (letztere dürfen in vielen Städten nicht direct in die Flussläufe geleitet werden) dient die Ermittelung des Gesammtrückstandes und Glührückstandes, aus denen der Glühverlust berechnet wird. Gleichzeitig ist die Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Schwefelsäure, sowie die Bestimmung der organischen Substanz durch Titration mit Chamäleon anzurathen.

Die Controle auf den etwaigen Alkoholgehalt der Blasenwässer, des Lutter, ist nach den gewöhnlichen Destillationsmethoden (s. „Schlempe“, S. 450) auszuführen.

Erzeugniss. I. Spiritus. a) *Stärke des Spiritus.* Die Werthschätzung von Gemischen, welche ausser Alkohol nur reines Wasser enthalten, ist auf das Genaueste durch Ermittelung des specifischen Gewichts ermöglicht, zu welchem Zweck man sich des Thermoalkoholometers bedient, eines Aräometers, auf welchem statt des specifischen Gewichts direct die Volumprocente Spiritus angegeben sind. Die Anzeige ist nach den Tabellen, welche den geaichten Alkoholometern in den verschiedenen Staaten beigegeben werden, auf die Normaltemperatur

(in Deutschland $12^4/_9{}^0$ R. = 15,5° C.) zu reduciren. Seit dem 1. Juli 1889 ist in Deutschland im amtlichen und Handelsverkehr das Alkoholometer nach Gewichtsprocenten ausschliesslich in Verwendung. Normaltemperatur 15° C. Specifisches Gewicht des reinen Alkohols 0,79425 Umstehende Tabellen geben weitere Aufschlüsse.

b) *Verunreinigungen des Spiritus.* Die Verunreinigung des Spiritus, sei es in der Brennerei, sei es in der Rectificationsanstalt, besteht in der Beimengung 1) zufällig entstandener und 2) regelmässig sich bildender fremder Verbindungen.

1) *Zufällig entstandene Verunreinigungen.* α) Schwefligsäure, herrührend von der Aufschliessung des Mais durch Schwefligsäure bei deren Herrichtung zur Gährung. — Im Destillate des Spiritus lässt sich die Schwefligsäure durch die entfärbende Wirkung auf Jod qualitativ und quantitativ bestimmen.

β) Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, senfölartige und Allylverbindungen, sowie Kohlenwasserstoffe sind meist nur durch den Geruch oder durch Einhängen von Bleipapier nachzuweisen. Ihre Entstehung ist auf den Einfluss stickstoffhaltiger Verbindungen der Maische auf die Metallwandungen der Destillirgefässe (gusseiserne Blasen) zurückzuführen. Selten rühren die Verunreinigungen von schlechtem Wasser her.

γ) Metalle und Salze. Ihre Menge ist durch Eindampfen des Spiritus zu bestimmen. Bei Gegenwart von Kupfersalzen giebt Ammoniak mit dem in wenig Wasser gelösten Rückstande die bekannte blaue Färbung.

2) *Die regelmässigen Beimengungen des Spiritus* sind Aldehyde (Acet-Aldehyd, Meta-, Para-Aldehyd, Croton-Aldehyd), höhere Alkohole (Fuselöle im engeren Sinne = Propyl-, Isobutyl-, Amyl-Alkohol), Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Capryl-, Capronsäure), sowie zusammengesetzte Aether dieser Alkohole und Säuren. Schliesslich treten auch noch Furfurol, Aminbasen (Aethylamin u. s. w.), namentlich im Melassenspiritus, auf. Die Trennung dieser Körper ist durch fractionirte Destillation zu bewerkstelligen. Aldehyd wird selbst in Verdünnungen von 1 : 200 000 durch eine gelbe Zone wahrgenommen, die sich bildet beim Schichten einer concentrirten Lösung von Metaphenylendiaminchlorhydrat mit dem erforderlichenfalls durch Destillation concentrirten aldehydhaltigen Alkohol; Ammoniak und Alkalien heben die Reaction auf. Die freie Gesammtsäure in 100 ccm des auf 30 Volumprocent verdünnten Alkohols wird mit Phenolphtalen und Einzehntel-Normalnatronlösung bestimmt.

Bei rectificirten Sprits (Feinsprits) ist der Geruch des auf das Dreifache verdünnten Sprits maassgebend; derselbe ist geruchfrei oder zart vanilleartig. Ausschüttelungen von 1 Vol. reinem Aether, 1 Vol. Sprit, 2 Vol. Wasser geben nach Verdunstenlassen des Aethers oft wichtige Aufschlüsse.

Tabelle.

Uebertragung der Maass- auf Gewichtsprocente.

Maass-Proc.	Gewichts-Proc.	Maass-Proc.	Gewichts-Proc.	Maass-Proc.	Gewichts-Proc.
0,0	0,0	34,0	28,13	68,0	60,38
1,0	0,8	35,0	28,99	69,0	61,43
2,0	1,6	36,0	29,86	70,0	62,49
3,0	2,4	37,0	30,74	71,0	63,57
4,0	3,2	38,0	31,62	72,0	64,65
5,0	4,0	39,0	32,50	73,0	65,73
6,0	4,8	40,0	33,39	74,0	66,83
7,0	5,62	41,0	34,28	75,0	67,93
8,0	6,42	42,0	35,18	76,6	69,04
9,0	7,24	43,0	36,08	77,0	70,17
10,0	8,05	44,0	36,99	78,0	71,30
11,0	8,87	45,0	37,90	79,0	72,45
12,0	9,69	46,0	38,82	80,0	73,58
13,0	10,51	47,0	39,73	81,0	74,75
14,0	11,33	48,0	40,66	82,0	75,91
15,0	12,15	49,0	41,59	83,0	77,09
16,0	12,97	50,0	42,52	84,0	78,29
17,0	13,80	51,0	43,47	85,0	79,50
18,0	14,62	52,2	44,42	86,0	80,74
19,0	15,44	53,0	45,37	87,0	81,95
20,0	16,28	54,0	46,32	88,0	83,19
21,0	17,12	55,0	47,29	89,0	84,46
22,0	17,95	56,0	48,26	90,0	85,76
23,0	18,79	57,0	49,23	91,0	87,06
24,0	19,62	58,0	50,21	92,0	88,38
25,0	20,46	59,0	51,20	93,0	89,71
26,0	21,30	60,0	52,20	94,0	91,08
27,0	22,14	61,0	53,20	95,0	92,46
28,0	22,99	62,0	54,19	96,0	93,89
29,0	23,84	63,0	55,21	97,0	95,34
30,0	24,69	64,0	56,23	98,0	96,84
31,1	25,55	65,0	57,25	99,0	98,39
32,0	26,40	66,0	58,29	100,0	100,00
33,0	27,26	67,0	59,33		

Tabelle.

Ueber den wirklichen Alkohol- und Wassergehalt in Mischungen von Alkohol und Wasser, sowie über die beim Mischen von Alkohol und Wasser stattfindende Contraction.

Specif. Gew.	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammenziehung	Specif. Gew.	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammenziehung
	Alkohol	Wasser			Alkohol	Wasser	
1,0000	0	100,000	0,000	0,9323	51	52,705	3,705
0,9985	1	99,055	055	9303	52	51,711	711
9970	2	98,111	111	9283	53	50,716	716
9956	3	97,176	176	9263	54	49,722	722
9942	4	96,242	242	9242	55	48,717	717
9928	5	95,307	307	9221	56	47,712	712
9915	6	94,382	382	9200	57	46,708	708
9902	7	93,458	458	9178	58	45,693	693
9890	8	92,543	543	9156	59	44,678	678
9878	9	91,629	629	9134	60	43,664	664
9866	10	90,714	714	9112	61	42,649	649
9854	11	89,799	799	9090	62	41,635	635
9843	12	88,895	895	9067	63	40,610	610
9832	13	87,990	990	9044	64	39,586	586
9821	14	87,086	1,086	9021	65	38,561	561
9811	15	86,191	191	8997	66	37,526	526
9800	16	85,286	286	8973	67	36,492	492
9790	17	84,392	392	8949	68	35,457	457
9780	18	83,497	497	8925	69	34,423	423
9770	19	82,603	603	8900	70	33,378	378
9760	20	81,708	708	8875	71	32,333	333
9750	21	80,813	813	8850	72	31,289	289
9740	22	79,919	919	8825	73	30,244	244
9729	23	79,014	2,014	8799	74	29,190	190
9719	24	78,119	119	8773	75	28,135	135
9709	25	77,225	225	8747	76	27,080	080
9698	26	76,320	320	8720	77	26,016	016
9688	27	75,426	426	8693	78	24,951	2,951
9677	28	74,521	521	8665	79	23,877	877
9666	29	73,617	617	8639	80	22,822	822
9655	30	72,712	712	8611	81	21,747	747
9643	31	71,797	797	8583	82	20,673	673
9631	32	70,883	883	8555	83	19,598	598
9618	33	69,958	958	8526	84	18,514	514
9605	34	69,034	3,034	8496	85	17,419	419
9592	35	68,109	109	8466	86	16,324	324
9579	36	67,184	184	8436	87	15,230	230
9565	37	66,250	250	8405	88	14,125	125
9550	38	65,305	305	8373	89	13,011	011
9535	39	64,361	361	8339	90	11,876	1,876
9519	40	63,406	406	8306	91	10,751	715
9503	41	62,451	451	8272	92	9,617	617
9487	42	61,497	497	8237	93	8,472	472
9470	43	60,532	532	8201	94	7,318	318
9452	44	59,558	558	8164	95	6,153	153
9435	45	58,593	593	8125	96	4,968	0,968
9417	46	57,618	618	8084	97	3,764	764
9399	47	56,644	644	8041	98	2,539	539
9381	48	55,669	669	7995	99	1,285	285
9362	49	54,685	685	7946	100	0,000	000
9343	50	53,700	700				

Tabelle.

Specifisches Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser bei $15\frac{1}{2}^0$ C. ($12\frac{4}{9}^0$ R.).

Procente	Den Volumen-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Den Gewichts-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Procente	Den Volumen-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Den Gewichts-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Procente	Den Volumen-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Den Gewichts-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Procente	Den Volumen-Procenten entsprechendes specif. Gewicht	Den Gewichts-Procenten entsprechendes specif. Gewicht
1	0,9985	0,9981	26	0,9698	0,9637	51	0,9323	0,9160	76	0,8747	0,8581
2	9970	9963	27	9688	9622	52	9303	9138	77	8720	8557
3	9956	9944	28	9677	9607	53	9283	9116	78	8693	8533
4	9942	9928	29	9666	9592	54	9263	9094	79	8666	8509
5	9928	9912	30	9655	9577	55	9242	9072	80	8639	8484
6	9915	9896	31	9643	9560	56	9221	9049	81	8611	8459
7	9902	9880	32	9631	9544	57	9200	9027	82	8583	8435
8	9890	9866	33	9618	9526	58	9178	9004	83	8555	8409
9	9878	9852	34	9605	9508	59	9156	8981	84	8526	8385
10	9866	9839	35	9592	9490	60	9134	8958	85	8496	8359
11	9854	9826	36	9579	9472	61	9112	8935	86	8466	8333
12	9843	9813	37	9565	9453	62	9090	8911	87	8436	8307
13	9832	9800	38	9550	9433	63	9067	8888	88	8405	8282
14	9821	9788	39	9535	9413	64	9044	8865	89	8373	8256
15	9811	9775	40	9519	9394	65	9021	8842	90	8339	8229
16	9800	9763	41	9503	9374	66	8997	8818	91	8306	8203
17	9790	9751	42	9487	9353	67	8973	8795	92	8272	8176
18	9780	9739	43	9470	9332	68	8949	8772	93	8237	8149
19	9770	9727	44	9452	9311	69	8925	8748	94	8201	8122
20	9760	9714	45	9435	9291	70	8900	8724	95	8164	8094
21	9750	9702	46	9417	9269	71	8875	8700	96	8125	8065
22	9740	9690	47	9399	9248	72	8850	8676	97	8084	8036
23	9729	9677	48	9381	9227	73	8825	8652	98	8041	8006
24	9719	9664	49	9362	9204	74	8799	8629	99	7995	7976
25	9709	9651	50	9343	9183	75	8773	8605	100	7946	7946

Tabelle.

Beziehung zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichts-Alkoholometers nach den neuesten Bestimmungen.
(Also Volumenprocente bei 15,5° C., Gewichtsprocente bei 15,0° C.)

Volumen-procente	Gewichts-procente		Volumen-procente	Gewichts-procente		Volumen-procente	Gewichts-procente	
0	0,04	0,81	34	28,29	0,87	68	60,48	1,05
1	0,85	0,81	35	29,16	0,87	69	61,53	
2	1,66	0,81	36	30,03	0,87			1,06
3	2,47	0,80	37	30,90	0,87	70	62,59	1,07
4	3,27	0,81	38	31,78	0,88	71	63,66	1,08
5	4,08	0,80	39	32,66		72	64,74	1,09
6	4,88	0,81			0,88	73	65,83	1,09
7	5,69	0,81	40	33,54	0,89	74	66,92	1,10
8	6,50	0,81	41	34,43	0,90	75	68,02	1,11
9	7,31		42	35,33	0,90	76	69,13	1,13
		0,81	43	36,23	0,90	77	70,26	1,13
10	8,12	0,82	44	37,13	0,91	78	71,39	1,14
11	8,94	0,81	45	38,04	0,90	79	72,53	
12	9,75	0,82	46	38,94	0,92			1,15
13	10,57	0,82	47	39,86	0,92	80	73,68	1,16
14	11,39	0,83	48	40,78	0,93	81	74,84	1,16
15	12,22	0,83	49	41,71		82	76,00	1,18
16	13,05	0,83			0,93	83	77,18	1,19
17	13,88	0,84	50	42,64	0,94	84	78,37	1,21
18	14,72	0,83	51	43,58	0,95	85	79,58	1,22
19	15,55		52	44,53	0,95	86	80,80	1,23
		0,84	53	45,48	0,96	87	82,03	1,25
20	16,39	0,84	54	46,44	0,96	88	83,28	1,26
21	17,23	0,85	55	47,40	0,97	89	84,54	
22	18,08	0,84	56	48,37	0,98			1,28
23	18,92	0,84	57	49,35	0,98	90	85,82	1,30
24	19,76	0,84	58	50,33	0,99	91	87,12	1,32
25	20,60	0,84	59	51,32		92	88,44	1,35
26	21,44	0,84			0,99	93	89,79	1,37
27	22,28	0,85	60	52,31	1,00	94	91,16	1,40
28	23,13	0,86	61	53,31	1,01	95	92,56	1,43
29	23,99		62	54,32	1,01	96	93,99	1,46
		0,86	63	55,33	1,02	97	95,45	1,50
30	24,85	0,86	64	56,35	1,02	98	96,95	1,56
31	25,71	0,86	65	57,37	1,03	99	98,51	
32	26,57	0,86	66	58,40	1,04			1,62
33	27,43	0,86	67	59,44	1,04	100	100,13	

Im Uebrigen verweist Ref. auf die Tabellen von Hehner, auf die Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehalts von Spiritusmischungen, Ausgabe für Volumenalkoholometer, amtliche Ausgabe, sowie auf die Ergänzungstafel für hochprocentige Spiritusmischungen zur Ermittelung des Alkoholgehalts von Spiritusmischungen, Ausgabe für Volumenalkoholometer.

Die Reductionstafeln für Spiritusstärken in Volumenprocenten von derselben Behörde sind ausser Curs gesetzt.

Ferner: Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehalts im Branntwein. Amtliche Ausgabe 1889.

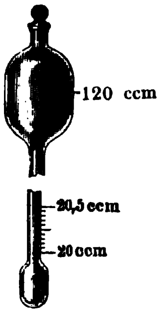
Das Gewichtsalkoholometer und seine Anwendung, von Hans Homann.

Quantitative Bestimmungen sind wegen der geringen Mengen kaum ausführbar.

δ) Fuselöle (am besten ausgearbeitet). Die Untersuchung des Sprits auf Fuselöle in der Brennerei, in der Rectification, oder in der Presshefefabrikation, d. i. Kornbranntweinbrennerei, geschieht qualitativ durch Geruchs- und Geschmacksprüfungen, durch Schichtung und Erwärmung mit reiner Schwefelsäure und Beobachtung der erhaltenen Farbenreaction, oder nach Reinke durch vorherige fractionirte Destillation und nachfolgende Prüfung in obiger Weise, nebst Feststellung der Reaction der Destillate gegen Lackmus resp. Phenolphtaleïn.

Die quantitativen Fuselölbestimmungen sind durch Beobachtung der Steighöhe der 20procentigen Alkohole in Capillarröhrchen auszuführen (Traube's Apparat) oder durch Beobachtung der Ausflussgeschwindigkeit bei Anwendung von Capillarröhrchen (Capillarimeter und Stalagmometer).

Fig. 96.



Für den technischen Betrieb ist die Methode von Röse-Sell-Windisch anwendbar. Der auf Fuselöle zu untersuchende Alkohol von bestimmtem Alkoholgehalte wird auf 30 Volumenprocente Alkohol verdünnt (s. Tabelle S. 441), erforderlichenfalls bei Branntwein durch Zusatz von über Kalilauge destillirtem, fuselölfreiem Alkohol verstärkt. 300 ccm der Flüssigkeit werden alsdann im Destillationskolben, der durch ein einfach gebogenes Glasrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, mit einer geringen Menge Kalilauge versetzt und bis auf $^1/_5$ der Flüssigkeit destillirt. Das Destillat wird annähernd auf 300 ccm gebracht und nach tüchtigem Durchschütteln auf das specifische Gewicht von 0,96564 bei 15,5° C. vermittelst des Reischauer'schen Pyknometers bis auf die Differenz von ± 0,00002 eingestellt.

Zu den Ausschüttelungen dient der Fig. 96 abgebildete, unten sphärisch zugeschmolzene Cylinder, der bis zum ersten unteren Theilstriche 20 ccm fasst und von hier an in 0,05 cbm Theilstrichen das Volumen kennzeichnet bis auf 26 ccm. Der birnförmige Ansatz fasst ungefähr 175 ccm. Ein Ausmessen des Apparates ist zur Controle nöthig. Der mit Kalilauge, schliesslich mit rauchender Salpetersäure und reinem Alkohol, weiter mit Aether gereinigte und im reinen Luftstrome getrocknete Apparat, ebenso der zu untersuchende Alkohol, ferner eine Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,2857 und das reine, am besten entwässerte und fractionirte Chloroform werden auf 15° C. im Wasserbade erwärmt.

Nun füllt man vermittelst eines Glockentrichters mit langem Rohr den Apparat mit 20 ccm des auf 15° C. erwärmten Chloroforms, ohne dass die Wände im Inneren des Apparates benetzt werden, stellt nochmals bei 15° C. genau ein, so dass der untere Rand des Chloroform-Meniscus

genau auf dem Theilstrich 20 steht, füllt 100 ccm des genau auf 15° C. eingestellten Alkoholdestillats (von 0,96564 spec. Gew. bei 15,5° C.), sowie 1 ccm der Schwefelsäure hinzu, schliesst mit einem Kork, schüttelt hundertundfünfzigmal kräftig durch, lüftet einen Augenblick und stellt bei Seite zum Kühlen. Nach ungefähr 15 Minuten langem Stehen im Kühltopfe bei 15° C. unter öfterem Drehen des Apparates um seine Verticalachse werden sich die Chloroformtröpfchen gesammelt haben und man kann nun den jetzigen Stand des Chloroform-Meniscus ablesen.

Die Volumenvermehrung des Chloroforms verglichen mit einer Ausschüttelung mit fuselölfreiem Alkohol giebt den Gehalt an Fuselöl an. Bei verschiedenen Chloroformbezügen zeigt sich auch vielfach eine verschiedene Volumenvermehrung bei Ausschüttelung mit fuselölfreiem Alkohol; bei jedem neuen Chloroformbezuge ist also die Basis (Steighöhe bei reinem Alkohol) zu bestimmen (sie schwankt meist zwischen 21,4 bis 21,7 ccm). Ebenso ist bei jedem Cylinder die Basis genau zu bestimmen. Die Erhöhung der Steighöhe bei verschiedenem Chloroform durch gleichen Fuselölgehalt in dem Alkohol ist dagegen stets constant, d. h. die absoluten Steighöhen, die einem bestimmten Fuselgehalt entsprechen, sind für jedes Chloroform constant.

Durchschnittlich entsprechen 3 Theile Volumenvermehrung 2 Theilen Fuselöl.

Rohspiritus enthält selten, auf 100 Volumina absoluten Alkohol berechnet, über 0,4 Proc. Fuselöl.

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-Proc.

Zu 100 ccm Alkohol vom Volumprocentgehalt	sind zuzusetzen Wasser	Zu 100 ccm Alkohol vom Volumprocentgehalt	sind zuzusetzen Wasser	Zu 100 ccm Alkohol vom Volumprocentgehalt	sind zuzusetzen Wasser
30	0,0	49	64,1	68	129,4
31	3,3	50	67,5	69	132,8
32	6,6	51	70,9	70	136,3
33	10,0	52	74,3	71	139,7
34	13,4	53	77,7	72	143,2
35	16,7	54	81,2	73	146,7
36	20,1	55	84,6	74	150,2
37	23,4	56	88,0	75	153,6
38	26,8	57	91,4	76	157,1
39	30,2	58	94,9	77	160,6
40	33,5	59	98,3	78	164,1
41	36,9	60	101,8	79	167,6
42	40,3	61	105,2	80	171,1
43	43,7	62	108,6	81	174,6
44	47,1	63	112,1	82	178,1
45	50,5	64	115,5	83	181,6
46	53,9	65	119,9	84	185,1
47	57,3	66	122,4	85	188,6
48	60,7	67	125,9		

Tabelle zur Ermittelung des Fuselölgehaltes.

(Unter der Volumenvermehrung ist der Unterschied der mit reinem und der mit fuselhaltigem Alkohol beobachteten Volumenvermehrung verstanden.)

Cubikcentimeter	Volumenproc. Fuselöl	Cubikcentimeter	Volumproc. Fuselöl	Cubikcentimeter	Volumenproc. Fuselöl
0,01	0,0066	0,23	0,1525	0,45	0,2984
0,02	0,0133	0,24	0,15914	0,46	0,3050
0,03	0,0199	0,25	0,1658	0,47	0,3117
0,04	0,0265	0,26	0,1724	0,48	0,3183
0,05	0,0332	0,27	0,17904	0,49	0,3249
0 06	0,0398	0,28	0,1857	0,50	0,3316
0,07	0,0464	0,29	0,1923	0,51	0,3382
0,08	0,05305	0,30	0,1989	0,52	0,3448
0,09	0,0597	0,31	0,20554	0,53	0,35144
0,10	0,0663	0,32	0,2122	0,54	0,3581
0,11	0,07294	0,33	0,2188	0,55	0,3647
0,12	0,0796	0,34	0,2255	0,56	0,37134
0,13	0,0862	0,35	0,2321	0,57	0,3780
0,14	0,0928	0,36	0,2387	0,58	0,3846
0,15	0,0995	0,37	0,24535	0,59	0,3912
0,16	0,1061	0,38	0,2520	0,60	0,3979
0,17	0,1127	0,39	0,2586	0,61	0,4045
0,18	0,1194	0,40	0,26524	0,62	0,4111
0,19	0,1260	0,41	0,2719	0,63	0,4178
0,20	0,1326	0,42	0,2785	0,64	0,4244
0,21	0,1393	0,43	0,2851	0,65	0,4310
0,22	0,1459	0,44	0,2918		

Vermehrung der Chloroformschicht bei verschiedenen Substanzen (Amylalkohol = 100).

	Wirkung der Substanz: vor der Destillation mit Kalilauge	nach der Destillation mit Kalilauge
Anisöl	— 20	— 10
Kümmelöl	— 27	— 13
Pfefferminzöl	— 33	— 23
Cassiaöl	40	— 13
Wachholderbeeröl	— 13	— 13
Citronenöl	0	0
Pomeranzenschalenöl . . .	0	0
Acetaldehyd	27	0
Paraldehyd	60	60
Furfurol	87	13
Aethylacetat	33	0

	Wirkung der Substanz: vor der Destillation mit Kalilauge	Wirkung der Substanz: nach der Destillation mit Kalilauge
Amylacetat	47	73
Cognacöl	60	—40
Amylalkohol	100	100
Normalbutylalkohol	57	57
Isobutylalkohol	50	50
Secundärbutylalkohol	32	32
Tertiärbutylalkohol	13	13
Normalpropylalkohol	33	33
Isopropylalkohol	13	13
Rohes Fuselöl	90	90
Nitrobenzol	40	13
Acetat	63	33

Denaturirung. Allgemeines Denaturirungsmittel ist zur Zeit ein Gemisch von 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Pyridinbasen, im Verhältniss von 2,5 Liter zu je 100 Liter reinen Alkohols hinzugesetzt. Auf je ein Liter des Denaturirungsmittels können 40 g Lavendelöl oder 60,0 g Rosmarinöl beigemengt werden. Bezüglich der übrigen Denaturirungsmittel, sowie deren vorgeschriebenen Prüfungen sei auf die amtlichen Veröffentlichungen, sowie auf die Veröffentlichungen von Löwenherz verwiesen.

II. Presshefe. *Uebersicht.* Die Hefe ist auf Gehalt, Farbe, Geruch, Haltbarkeit, Reinheit und Gährkraft zu prüfen.

Zusammensetzung der Presshefe. Die Zusammensetzung der Presshefe kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken. Normale Presshefe enthält im Durchschnitt etwa:

74 Proc. Wasser,
2 „ Stickstoff (entsprechend 12,5 Proc. Proteïn),
1,5 „ mineralische Bestandtheile.

Die übrigen Bestandtheile der Hefe sind für die Beurtheilung des Werthes der Presshefe nur von untergeordneter Bedeutung.

Die hauptsächlichsten Aschenbestandtheile der Hefe sind: Kali, Magnesia, Phosphorsäure. Ausserdem ist als wenigerwichtiger Bestandtheil in geringerer Menge Kalk in der Hefenasche enthalten.

Die verschiedenen Bestandtheile kommen in der Hefenasche in sehr veränderlichen Verhältnissen vor; doch bilden Phosphorsäure und Kali stets den überwiegenden Theil derselben. Die Zusammensetzung einer Hefenasche war nach Mitscherlich folgende:

Phosphorsäure	53,9 Proc.
Kali	39,8 „
Magnesia	6,0 „
Kalk	1,0 „

Aus dem genannten durchschnittlichen Proteïngehalt der Presshefe ergiebt sich, dass aus 1 kg Proteïn 8 kg Presshefe erzeugt werden können. Zu bemerken ist jedoch, dass ein grosser Theil der Proteïnkörper von Hefe nicht assimilirt werden kann und dass daher bei Weitem nicht das gesammte, in den eingemaischten Materialien enthaltene Proteïn zur Hefenbildung verwerthet wird.

Ein Gewichtstheil des in der Maische in Form von assimilirbaren Verbindungen enthaltenen Stickstoffs kann 50 Gewichtstheile Presshefe liefern.

I. Der Gehalt stärkehaltiger Hefe wird annähernd gefunden durch eine Wasserbestimmung. Zur Umdrehung braucht man nachstehende Tafel bezw. Formel:

Wassergehalt der Presshefe Proc.	Gehalt an reiner Presshefe Proc.
50	36,8
55	49,9
60	63,1
65	76,2
70	89,6
74	100

Der Gehalt der stärkehaltigen Presshefen an reiner Hefe kann bei bekanntem Wassergehalt durch folgende Formel gefunden werden:

$$a = 2{,}63 \,.\, b - 94{,}7,$$

worin b den Wassergehalt in Procenten der Presshefe bedeutet. Vorausgesetzt ist bei dieser Formel, dass die Presshefe 14 Proc., die der Presshefe beigemengte feuchte Stärke 36 Proc. Wasser enthält.

II. Bestimmung des wirklichen Hefengehaltes gemischter Hefen bei verschiedenem Wassergehalt des zugesetzten Stärkemehls:

Wassergehalt des Stärkemehls Proc.	Für 100 Pfd. Stärke abzuziehen Pfd.	Gehalt an reiner Presshefe in 1000 Pfd. bei 10 Proc. Stärkezusatz Pfd.
15	133,4	866,6
16	131,8	868,2
17	130,0	870
18	128,7	871,3
19	127	873,0
20	125,6	874,4
21	124,0	876,0
22	122,0	878,0
23	120,0	879,2
24	119,3	880,7
25	117,7	882,3

Wird der Wassergehalt des Stärkemehls durchschnittlich zu 17 Proc. angenommen, so ist der Gehalt von reiner Hefe in gemischten Hefen:

$$a = \mathrm{a} - \mathrm{b} \,.\, 1{,}3,$$

worin a das Gewicht der Hefe, b das Gewicht des zugesetzten Stärkemehls ist.

Farbe. Die Hefe darf keine blaue, von Bacterien herrührende Streifen, auch nicht einen weissen Belag von Oideum lactis zeigen. Gelbe Färbungen, durch Farbstoff und Oel führende Zellen des Maischmaterials, z. B. Mais, sollen fehlen.

Geruch. Der Geruch soll ein frisch säuerlich-weiniger sein.

Haltbarkeit. Bei längerem Liegen an der Luft soll die Hefe nicht flüssig werden.

Reinheit. Die mikroskopische Prüfung ergiebt die Anwesenheit von Milchsäurebacterien, welche in geringer Menge stets vorhanden sind, ferner die Anwesenheit von Essigsäure-, Buttersäure-Fäulniss-Bacterien, welche in guter Hefe nicht vorkommen sollen, sowie die Anwesenheit vou Stärke (Jodreaction), welche theils von der Maische herrührt und stets in geringer Menge vorhanden ist, theils absichtlich zugesetzt ist; letztere erhöht die Haltbarkeit der Hefe, vermindert jedoch ihre Gährkraft. — Die Zellen einer reifen Hefe sollen voll, gleichmässig rundlich, von glänzendem Inhalt, mit mässiger Vacuolenbildung sein; zusammengeschrumpfte, stark körnige, sprossende, sowie todte Hefenzellen mit eingezogenem Protoplasma sollen möglichst fehlen. Bei vergleichenden Untersuchungen achte man auf die Dicke der Zellenwandungen, auf die Grösse der Zellen und auf die Fein- oder Grobkörnigkeit des Zellplasmas. Gelatinöses Netzwerk, in welches Hefezellen eingebettet sind, findet man selten bei Presshefen.

In Zersetzung begriffene Zellen verändern die Farbe und Consistenz des Plasmas; dasselbe wird dunkler, dünnflüssiger, die Vacuolen werden grösser, die scharfen Grenzen zwischen Vacuolen und Plasma verschwinden nach und nach, das Plasma zieht sich von der Zellwandung zurück und ballt sich in der Zellflüssigkeit in unregelmässige Klumpen zusammen. Endlich verschwinden auch diese und zuletzt wird die Wand aufgelöst.

Abnorm vacuolisirte Zellen (mit viel kleinen Zellen) gehen leicht zu Grunde.

Beimischungen von Bierhefen lassen sich unter Umständen durch Ascosporenbildung und Beobachtung von Hopfenharz und Eiweisskörpern aus der Bierwürze erkennen.

Analytische Bestimmungen in der Hefe. Wasser ist durch Trocknen der Hefe bei 105° C. zu ermitteln.

Stickstoff. 2 g der Trockensubstanz werden wie üblich nach der Methode von Kjeldahl verbrannt.

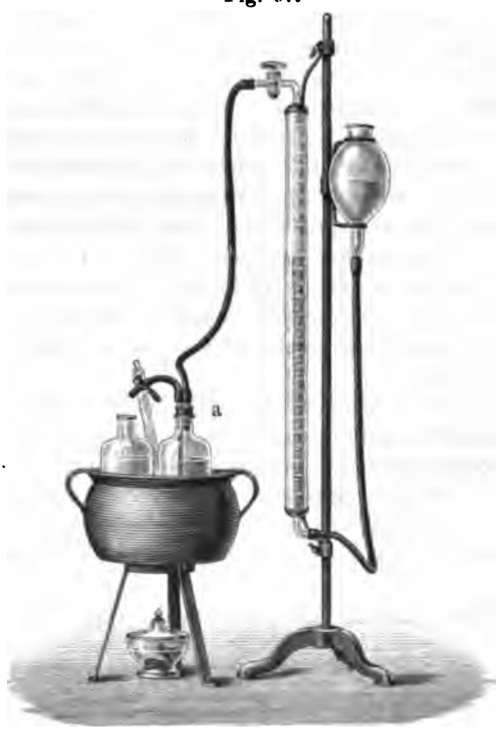
Asche. Ein Theil der Trockensubstanz wird bei anfangs kleiner Flamme verascht; in der Asche wird erforderlichenfalls Kali und Phosphorsäure bestimmt.

Säure. 20,0 g Hefe werden mit ungefähr 60 g Wasser zerrieben, auf 50° R. erhitzt, auf 100 ccm kalt aufgefüllt, filtrirt und hiervon 50 ccm mit Natronlauge titrirt.

Stärkebestimmung. 10 g Presshefe werden nach der bei „Stärke" (S. 405) angegebenen Methode Reinke (ohne Hochdruck) verzuckert, filtrirt, invertirt und dann zur Reduction verwendet. Ein gewisser Procentsatz der gefundenen Stärke rührt von dem verwendeten Maischmaterial her.

Bestimmung der Gährkraft. α) Nach Hayduck. Das Verfahren besteht darin, dass das aus einem Gemisch von abgepresster Hefe und Rohrzuckerlösung in halbstündiger Gährung entwickelte Kohlendioxyd in ein graduirtes Gefäss geleitet und volumetrisch bestimmt wird. — Fig. 97 stellt den vollständigen, zur Ausführung eines Versuches fertig gemachten Apparat dar.

Fig. 97.



Die das Gährungsgemisch enthaltende Flasche *a* von ½ l Inhalt steht in einem eisernen, mit Wasser angefüllten Gefäss, welches so geräumig ist, dass ausserdem noch zwei Flaschen von derselben Grösse darin Platz haben. Das Wasserbad wird durch eine untergestellte Spirituslampe erwärmt und die Temperatur durch ein im Wasserbade befindliches Thermometer controlirt. Die Flaschen werden nicht unmittelbar auf den Boden des eisernen Gefässes, sondern auf einen aus gelochtem Blech verfertigten Einsatz gestellt. Die Flasche *a* ist mit einem

doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen kurze, an beiden Enden offene Glasröhren stecken. Die eine dieser Glasröhren ist mit einem kurzen Stück Kautschukschlauch und dem Quetschhahn *c* versehen, die andere Glasröhre steht durch einen längeren Kautschukschlauch mit demjenigen Theil des Apparates in Verbindung, in welchem das Kohlendioxyd aufgefangen und gemessen wird.

Diese Vorrichtung besteht aus zwei, an einem festen hölzernen Stativ befestigten communicirenden Röhren, deren einer weiterer Schenkel 500 ccm Inhalt hat und mit einer Theilung in Cubikcentimetern versehen ist[1]). Der engere Schenkel ist, um das Eingiessen von Flüssigkeit zu erleichtern, oben trichterartig erweitert. Das oben verjüngte Ende des weiten Schenkels ist rechtwinkelig gebogen und trägt an seinem Ende den Glashahn *d*. Der enge Schenkel hat am unteren Ende ein kurzes Ausflussrohr, welches ebenfalls mit einem Glashahn versehen ist. Ein Zeiger *f*, der an der Messingstange *g* auf- und niedergeschoben werden kann, dient dazu, die Flüssigkeit in beiden Schenkeln der communicirenden Röhren in das gleiche Niveau zu bringen.

Die Untersuchung der Hefe mit diesem Apparat wird nun in folgender Weise ausgeführt. Man bereitet sich eine zehnprocentige Zuckerlösung durch Auflösen von 40 g Rohrzucker in 360,0 ccm destillirtem Wasser, wägt in einem Schälchen mit Ausguss 10 g der zu untersuchenden, bis zu muscheligem Bruch abgepressten Hefe ab, zerrührt dieselbe mit dem Pistill in einer kleinen Menge der Zuckerlösung, bis die Hefe gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt ist und keine Klümpchen mehr wahrnehmbar sind, giesst das Gemisch in die Flasche *a*, spült das Schälchen zweimal mit etwas Zuckerlösung nach und giesst dann den ganzen Rest der Zuckerlösung in die Flasche. Nach tüchtigem Umschütteln stellt man dieselbe in das schon vorher auf 30° C. erwärmte Wasserbad, lässt die Flasche offen eine Stunde darin stehen und verbindet sie dann erst mit dem zum Auffangen des Kohlendioxyds bestimmten Gefäss. Dieses muss beim Beginn des Versuches bis zum oberen Nullstrich mit der zum Absperren des Kohlendioxyds dienenden Flüssigkeit gefüllt sein, und zwar in folgender Weise: Man bringt, nachdem der Hahn bei *e* geschlossen, bei *d* geöffnet, in den trichterförmig erweiterten, engeren Schenkel etwas Petroleum (höchstens 5 ccm). Hierauf giesst man Wasser nach und drückt dadurch das Petroleum in den weiten graduirten Schenkel hinüber. Man giesst dann in den engen Schenkel so viel Wasser, bis das Niveau der Flüssigkeit, die ja in beiden Schenkeln zu der gleichen Höhe steigt, den Nullstrich des weiten Schenkels erreicht hat. Der Apparat ist so mit Wasser gefüllt, welches in der graduirten Röhre durch eine dünne Petroleumschicht vor der unmittelbaren Berührung mit dem eintretenden Kohlendioxyd geschützt ist.

---

[1]) In der Figur ist des kleineren Maassstabes wegen nur eine Theilung von 10 zu 10 ccm angedeutet.

Nachdem die, das Gährungsgemisch enthaltende Flasche *a* eine Stunde offen in dem Wasserbade bei 30° C. gestanden hat, wird dieselbe mit dem in der angegebenen Weise vorbereiteten Apparat zur Aufnahme des Kohlendioxyds verbunden[1]). Man setzt den doppelt durchbohrten, gut schliessenden Kautschukpfropfen fest auf die Flasche, während das Rohr bei *c* offen ist und schliesst dann erst den kurzen Kautschukschlauch durch den Quetschhahn *c*[2]).

Das aus der Flasche *a* entweichende Kohlendioxyd gelangt in das graduirte Rohr und drückt das Niveau der Flüssigkeit in demselben nieder. Man öffnet nun den Hahn *e* und regulirt denselben so, dass die Flüssigkeit in demselben Maasse aus dem Apparat bei *e* heraustropft, als Kohlendioxyd in denselben bei *d* eintritt. Dies ist sehr leicht zu erreichen und man hat nicht nöthig, ununterbrochen den Gang des Versuches zu beobachten. Die ausfliessende Flüssigkeit wird in einem untergestellten Gefässe aufgesammelt. Nachdem der Versuch in dieser Weise genau eine halbe Stunde lang fortgeführt ist, schliesst man die Hähne *d* und *e*, nimmt den Quetschhahn *c* ab und bringt die Flüssigkeit in beiden Schenkeln der communicirenden Röhre mit Hülfe des Zeigers in gleiches Niveau. Der Versuch ist damit beendet und man liest nun das Volumen des während des Versuches entwickelten Kohlendioxyds an der graduirten Röhre ab. — Der neuerdings verbesserte, leichter transportirbare Apparat zeigt eine mit dem graduirten Theile durch Gummischlauch communicirende Röhre mit angeblasenem, grösserem Wasserreservoir ohne Abfluss; das Wasser wird durch den Kohlendioxyddruck in das grössere Bassin gedrückt; nach Beendigung des Versuches stellt man durch Senken der Röhre das Niveau der Flüssigkeiten ein.

Man kann nun entweder die Gährkraft der Hefe unmittelbar durch die Zahl ausdrücken, welche das Volumen des entwickelten Kohlendioxyds in Cubikcentimetern angiebt, oder das Gewicht des durch die Gährwirkung der Hefe zersetzten Zuckers als Ausdruck für die Gährkraft wählen. Aus dem gefundenen Volumen des Kohlendioxyds, das in halb-

---

[1]) Hat man zwei Hefesorten auf Gährkraft zu prüfen, so stellt man, um möglichst wenig Zeit mit den Versuchen zu verlieren, die die zweite Probe enthaltende Gährflasche *b* eine halbe Stunde später in das Wasserbad als die Flasche *a*. Man kann dann unmittelbar nach Beendigung des Versuches mit Flasche *a* den Versuch mit Flasche *b* ausführen. Es dauert demnach eine einzelne Bestimmung $1^1/_2$ Stunden, eine zweite Bestimmung eine halbe Stunde länger, und da das Wasserbad geräumig genug ist, um drei Flaschen aufzunehmen, so können drei Bestimmungen mit einem Apparat in $2^1/_2$ Stunden ausgeführt werden.

[2]) Die Anbringung der offenen mit dem Quetschhahn *c* verschliessbaren Röhre hat den Zweck, Niveauänderungen in dem communicirenden Rohre beim Verbinden desselben mit der Gährungsflasche zu verhindern. Es ist einleuchtend, dass, wenn die Oeffnung durch den Quetschhahn *c* geschlossen wäre, während der Pfropfen in die Flasche hineingedrückt wird, die Flüssigkeit in dem weiten Schenkel des communicirenden Rohres herabgedrückt werden und dem entsprechend in dem engen Schenkel steigen müsste.

stündiger Gährung von 10 g Hefe gebildet worden ist, lässt sich leicht das Gewicht des durch Gährung zerlegten Zuckers durch eine einfache Rechnung finden, und es dürfte zweckmässig sein, dem allgemeinen Gebrauch bei quantitativen Bestimmungen entsprechend, die Gährkraft nicht auf 10, sondern auf 100 Gewichtstheile Hefe zu beziehen, so dass also die Gährkraft durch diejenige Gewichtsmenge von Rohrzucker in Grammen ausgedrückt wird, welche von 100 g Hefe in halbstündiger Gährung zersetzt wird.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise:

Da 342 g Rohrzucker bei der Zersetzung durch Gährung 176 g Kohlendioxyd liefern, und da ferner das Gewicht von 1 ccm Kohlendioxyd 0,001977 g beträgt, so ist das Gewicht des Rohrzuckers, welches nöthig ist, um bei der Zersetzung durch Gährung 1 ccm Kohlendioxyd zu erzeugen

$$\frac{342}{176} \cdot 0{,}001977 = 0{,}003841\ g.$$

Wenn man diesen Factor mit der Zahl der gefundenen Cubikcentimeter Kohlendioxyd multiplicirt, so erhält man die durch die Gährwirkung von 10 g Hefe zersetzte Zuckermenge in Grammen. Man hat also, um das Resultat auf die Gährwirkung von 100 g Hefe zu berechnen, die erhaltene Zahl noch mit 10 zu multipliciren. Man findet demnach die von 100 g Hefe in halbstündiger Gährung zersetzte Zuckermenge, wenn man die gefundenen Cubikcentimeter Kohlendioxyd mit dem Factor 0,03841 multiplicirt. 10 g guter Hefe liefern 250 bis 280 ccm Kohlendioxyd. Verdorbene, bacterienreiche Hefe liefert oft dieselben Resultate, da sie oft an Wasser verloren hat und demnach mehr Zellen pro Gewichtseinheit enthält; hier ist daher der Kohlendioxydverlust in 24 Stunden maassgebender. Anwendung mineralhaltiger Wässer (Nährsalzlösungen) erhöht die Kohlendioxydmenge.

Bierhefen, namentlich aus Obergährungen, liefern meist mehr Kohlendioxyd.

β) Durch Bestimmung des durch das entwickelte Kohlendioxyd entstandenen Gewichtsverlustes. Fig. 98 (a. f. S.) erläutert den zu benutzenden einfachen Apparat. Derselbe besteht aus einer mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossenen Flasche von $^1/_2$ Liter Inhalt und einem kleinen Glasgefäss, welches in der aus der Figur ersichtlichen Weise in der Durchbohrung des Kautschukpfropfens steckt. Die Flasche dient zur Aufnahme der in einer Zuckerlösung gleichmässig vertheilten Hefe; sie darf mit dieser Mischung nicht vollständig, sondern nur etwa bis zu der durch den Strich angedeuteten Höhe erfüllt sein, um das Uebersteigen von Flüssigkeit zu verhüten. Das kleine Glasgefäss hat den Zweck, die von dem entweichenden Kohlendioxyd mitgerissene Feuchtigkeit zurückzuhalten. Dies wird dadurch erreicht, dass man in das Glasgefäss durch die seitliche, trichterartig erweiterte Oeffnung so viel concentrirte Schwefelsäure giesst, dass die innen eingeschmolzene

Glasröhre gerade in die Schwefelsäure eintaucht, etwa wie es durch den Strich in der Figur angedeutet ist. Das durch die Gährung sich entwickelnde Kohlendioxyd tritt durch die innere Glasröhre in die Schwefelsäure und entweicht in trockenem Zustande durch die seitliche Oeffnung, indem die Schwefelsäure die mitgerissene Feuchtigkeit zurückhält.

Man verfährt nun in folgender Weise: Zur Verwendung gelangen 5,0 g Hefe, 400 g zehnprocentiger Zuckerlösung. Man rührt 5 g der zu untersuchenden abgepressten Hefe in einem Schälchen mit Ausguss mit einer kleinen Menge zehnprocentiger Zuckerlösung, mit destillirtem Wasser bereitet, an, bis sie darin gleichmässig vertheilt ist und keine Klümpchen mehr wahrnehmbar sind. Die Mischung wird in die dazu bestimmte Flasche gegossen, die Schale zweimal mit etwas Zuckerlösung nachgespült, und dann der Rest der Zuckerlösung zugesetzt. Nach kräftigem Umschütteln der Mischung wird das vorher in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure gefüllte Gefäss auf die Flasche gesetzt, diese sorgfältig abgewischt und gewogen.

Fig. 98.



Zur Gährung wird die Flasche in ein Wasserbad mit doppeltem Boden gestellt, welches möglichst constant bei der Temperatur von 30° C. erhalten werden und so viel Wasser enthalten muss, dass die Gährflasche so weit, als sie mit Flüssigkeit gefüllt ist, im Wasser steht. 24 Stunden nach Beginn des Versuchs wird die Flasche aus dem Wasserbade genommen, sorgfältig abgetrocknet und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied zwischen dieser und der ersten Wägung giebt das Gewicht des Kohlendioxyds an, das während der vierundzwanzigstündigen Gährung entwickelt worden ist. 5 g guter Hefe liefern 6 bis 8 g Kohlendioxyd, bei Anwendung von Nährsalzzusatz (10 ccm einer Lösung von 50 g schwefelsaurem Magnesium, 17 g saurem phosphorsaurem Kalium zu 1 Liter Flüssigkeit) 12 bis 14 g. — Die Berechnung geschieht wie unter α).

γ) Nach Meissl. Bei Befolgung dieser Methode bedarf man eines innigen Gemisches von 400 g Raffinade, 25 g Mono-Ammonium- und 25 g Mono-Kaliumphosphat; ferner eines leichten Kölbchens von etwa 70 bis 80 ccm Inhalt, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht und dessen kürzerer während der Gährung durch eine Kappe oder einen kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen Chlorcalciumrohres. — Die

Ausführung geschieht derart, dass man 4,5 g des obigen Zuckergemisches in einem Kölbchen in 50 ccm Trinkwasser löst [1]), 1 g Hefe hinzubringt und durch Umschütteln und Rühren mit einem Glasstäbchen so weit vertheilt, dass keine Klümpchen mehr sichtbar sind. Das Kölbchen sammt Inhalt wird nach dem Wägen sechs Stunden lang in einem Wasserbade auf 30° C. erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird dasselbe durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, der Stöpsel vom rechtwinkelig gebogenen Glasrohre entfernt, und um das Kohlendioxyd zu verdrängen, während einiger Minuten Luft durchgesogen. Nach abermaligem Wägen ergiebt der Gewichtsverlust das durch Gährung gebildete Kohlendioxyd.

Um die von verschiedenen Hefesorten entwickelten Kohlendioxydmengen und damit die Triebkraft sofort vergleichen zu können, werden diese in Procenten der von einer idealen Normalhefe unter denselben Verhältnissen erzeugten Kohlendioxydmenge ausgedrückt, wobei unter Normalhefe eine solche verstanden ist, welche unter den gleichen Umständen aus 4,5 g Zuckermischung bei 30° C. in sechs Stunden 1,75 Kohlendioxyd abscheidet. Die Procente Triebkraft ergeben sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\text{Gefundenes Kohlendioxyd} \times \frac{100}{1{,}75} = \text{Proc. Triebkraft.}$$

Gute Presshefe besitzt eine Triebkraft von 75 bis 85 Proc.

[Ref. empfiehlt, die Berechnungen auf Trockensubstanz der Hefe zurückzuführen, da der Wassergehalt der Hefe sehr schwankt.] Zu beachten ist, dass die Triebkraft bei schlechter Aufbewahrung der Hefe rasch abnimmt, dass mithin Angaben, wann die Hefe untersucht worden, nicht überflüssig sind.

Die Bestimmung der Triebkraft einer Hefe durch Anstellung von Backversuchen mit kleinen Teigmengen oder durch Erwärmung einer Mischung von Hefe mit Teig ist fernerhin rathsam.

Die Untersuchung der Hefen auf Conservirungsmittel wie Borsäure-Präparate, Salicylsäure u. s. w. geschieht durch Prüfung der Asche, der alkoholischen oder ätherischen Auszüge.

Schlempe. Die Untersuchung der Schlempe erstreckt sich auf die Ermittelung des Gehalts an Alkohol, Maltose, Stärke, Dextrin, Eiweisskörper und Säuren. Die Ausführung geschieht nach den bei „Maischen“ (S. 413 ff.) angegebenen Verfahren.

Die Bestimmung von Glycerin in Schlempen geschieht nach Törring-Diez durch alkoholischen Auszug, Destillation bei Anwendung der Wasserluftpumpe und Fällen mit Benzoylchlorid als Glycerinbenzoat.

---

[1]) Thoms empfiehlt eine Mischung von 70 Thln. destillirten Wassers mit 30 Thln. einer gesättigten Gypslösung. (Diese Lösung bereitet man durch mehrfaches Waschen des Gypses mit destillirtem Wasser und nachheriges längeres Stehenlassen des Wassers mit dem Gypse.)

Die Futterwerthbestimmung geschieht nach den allgemein bekannten Methoden: Ermittelung des Wassergehalts durch Eindampfen und Untersuchung des Trockenrückstandes auf Asche, Proteïn, Fett, Rohfaser, stickstofffreie Extractivstoffe.

Bei der weiteren Verarbeitung der Schlempe (Melassenschlempe) auf Schlempekohle erstreckt sich die technische Controle auf Ermittelung des Alkaligehaltes; bei der Verarbeitung der Melassenschlempe zu Dünger ist die Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl und die Bestimmung der Alkalien nach dem bekannten Gange der quantitativen Analyse auszuführen.

XX.

Essig, Essigsäure, Acetate und Holzgeist[1]).

1. Allgemeines.

Die Quellen der Bildung des Essigsäuremolecüls sind mannigfaltig. Für die Herstellung des Essigs, welcher als eine stark verdünnte, je nach Bedürfniss mit färbenden, empyreumatischen oder aromatischen Zusätzen versehene Essigsäure zu betrachten ist, spielen im Grossbetriebe als Rohstoffe eine Rolle: Spiritus und Holz.

Der Alkohol verwandelt sich durch Oxydation in Essigsäure, was entweder durch kräftig oxydirend wirkende Substanzen oder mit Hülfe des Luftsauerstoffs (Essiggährung) erreicht werden kann. Eine Oxydation mittelst Sauerstoff abgebender Verbindungen oder mittelst Platinmohr hat sich bis jetzt in dem technischen Betriebe nicht einbürgern können; die Darstellung des Essigs aus Spiritus im Grossen geschieht allein nach dem Principe der sogenannten Schnellessigfabrikation.

Die Bedingungen, unter denen die Essigbildung (Essiggährung) zu Stande kommt, sind:

1) eine alkoholarme, höchstens 12 Vol.-Proc. Alkohol enthaltende Flüssigkeit;

2) reicher Luftzutritt;

3) Temperaturen zwischen 20 und 35° C.;

4) Essigbacterien (Mycoderma aceti) als Ferment, nebst den für diese Organismen nothwendigen Nahrungsmitteln.

---

[1]) Hr. Prof. Hilger, welcher das Referat über diesen Gegenstand für Auflage I geliefert hat, widerrief in letzter Stunde die Zusage der Bearbeitung desselben für Auflage II wegen Arbeitsüberhäufung. — Hr. Dr. G. Krämer (Berlin) hat die grosse Gefälligkeit gehabt, das von Dr. Stünkel fertig gestellte Referat einer Durchsicht und Ergänzung zu unterwerfen. D. Hrsgb.

Essiggut nennt man eine Mischung von verdünntem Alkohol mit Essig, welcher meistens auch etwas Bier hinzugefügt ist.

Das Princip der Essigbildung aus Alkohol enthaltenden Flüssigkeiten gestattet selbstverständlich die Darstellung von Essig aus den verschiedenartigsten alkoholhaltigen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Obstwein, Branntwein), nicht minder aus jeder zucker- oder stärkemehlreichen Frucht oder einem solchen Pflanzentheil. Als Essigsorten des Handels begegnen wir vorwiegend den Producten der Schnellessigfabrikation; doch kommen auch solche Sorten vor, welche aus Wein, Bier, Obst u. s. w. sowie aus reiner Holzessigsäure hergestellt worden sind.

Die Verarbeitung des Holzes, besonders der Laubhölzer (Buchen, Eichen, Birken u. s. w.) zum Zweck der Essigsäuredarstellung gründet sich auf einen Process der trockenen Destillation, bei welchem neben Holzkohle und gasförmigen Producten Destillate flüssiger Natur auftreten, welche in Folge der verschiedenen specifischen Gewichte eine mechanische Sonderung ermöglichen. Der specifisch leichtere, wässerige Theil enthält die wesentliche Menge der gebildeten Essigsäure und kleine Mengen von Homologen derselben, sowie den Holzgeist. Den Gesammtsäuregehalt bindet der chemische Grossbetrieb zunächst an Calcium oder Natrium und gewinnt aus dem gereinigten, von empyreumatischen Producten befreiten Acetat durch Destillation mit Salzsäure oder Schwefelsäure Essigsäure.

Als färbende Zusätze zum Essig sind in Gebrauch: Caramel, Heidelbeer- und Malvenauszug; als aromatische Zusätze kommen vor: Estragon (Artemisia Dracunculus), Sellerie, Petersilie, Pfeffer, Rosen, Orangen, Origanum, Schalotten u. s. w.

2. Spiritusessig.

Rohstoff. Spiritus. Die Werthbestimmung des Spiritus erfolgt nach den Methoden, welche im Capitel „Spiritus" S. 434 ff. ausführlich besprochen worden sind und auf welche wir hiermit verweisen. Anzuführen sind jedoch die gesetzlichen Vorschriften zur Denaturirung des Alkohols, welcher für Zwecke der Essigfabrikation verwendet werden soll. Dieselben verlangen, dass:

1) 100 Thle. absoluter Alkohol mit 300 Thln. Wasser und 100 Thln. 6 proc. Essig vermischt werden, oder dass

2) 400 Thle. absoluter Alkohol mit 100 Thln. Wasser und 100 Thln. reinem Essig, welcher mindestens 8 Proc. Säure enthält, zu versetzen sind [1]).

---

[1]) Neuerdings ist gestattet, den Branntwein mit 200 Thln. Essig von 3 Proc. Gehalt oder mit 30 Thln. Essig von 6 Proc. Gehalt an Essigsäurehydrat, 70 Thln. Wasser und 100 Thln. Bier zu versetzen. Auch können an Stelle des Wassers und Biers 100 Thle. reinen Naturweins genommen werden.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in einem denaturirten Spiritus ist vor Ausführung der Destillation eine Neutralisation mit Calcium- oder Alkalihydroxyd vorzunehmen. Die Bestimmung der Essigsäure erfolgt nach der weiter unten beschriebenen Methode.

Wein, Bier, vergohrene Fruchtsäfte u. s. w. Die Prüfung derselben auf ihren Alkoholgehalt kann bei rationellem Betriebe der Essigfabrikation allein durch die Destillationsprobe ermöglicht werden.

Wasser. Weiches Wasser ist das geeignetste; stark eisenhaltige, kochsalz- oder calciumreiche (harte) Wässer sind nicht ohne Nachtheil für die Güte des Essigs. In Betreff der Untersuchung des Wassers verweisen wir auf das Capitel „Wasser".

Betrieb. Essiggut. Im Betriebe der Spiritusessigfabrikation (Schnellessigfabrikation) sind wiederholt Prüfungen des Essiggutes auf seinen Gehalt an bereits gebildeter Essigsäure vorzunehmen. Diese gelangen nach denselben Methoden zur Ausführung, welche auch bei dem Erzeugniss zur Anwendung kommen und weiter unten beschrieben sind.

Essigbildungsprober. Balling hat mit Berücksichtigung der Beziehungen des specifischen Gewichtes eines Essiggutes und des daraus gewonnenen Essigs einen Essigbildungsprober construirt, welcher eine Aräometerspindel darstellt. Mit dieser wird das specifische Gewicht des Essiggutes und des daraus hergestellten Essigs ermittelt und aus demselben der Gehalt an wasserfreier Essigsäure berechnet. Aus den Beobachtungen Balling's hat sich ergeben, dass sich das specifische Gewicht eines Essiggutes in Folge der Bildung von 1 Proc. wasserfreier Essigsäure um 0,0034 erhöht. Der Nullpunkt des Instrumentes ist derjenige, bis zu welchem dasselbe in reinem Wasser einsinkt. Zeigt beispielsweise das Aräometer im Essiggute $1^1/_2{}^0$ über 0, im Essig 3^0 über 0, so besteht eine Differenz von $4^1/_2{}^0$, welche einen Gehalt von $4^1/_2$ Proc. wasserfreier Essigsäure anzeigt.

Ausbeute. Theoretisch liefern 100 g Alkohol 130,4 g Essigsäurehydrat und 39,1 g Wasser oder 1 kg Alkohol giebt 1,304 kg Essigsäurehydrat und 0,391 kg Wasser.

Für die Praxis hat Bronner[1]) die umstehende Tabelle berechnet aus welcher die aus einem Alkohol von bestimmtem Gehalt zu gewinnende Menge an Essig bezw. dessen Stärke zu ersehen ist.

---

[1]) Bronner, Lehrbuch der Essigfabrikation, Braunschweig, Vieweg, 1876.

Gemisch, enthaltend Alkohol in Volumprocenten	Ist ein Gemisch aus Kilogrammen		Giebt		Zusammen Essig	Der Essig enthält Procente an Essigsäurehydrat
	Alkohol	Wasser	Essigsäurehydrat	Wasser		
1	0,8	99,2	1,0	99,5	100,5	1,0
2	1,6	98,4	2,1	99,0	101,1	2,1
3	2,4	97,4	3,1	98,5	101,6	3,1
4	3,2	96,8	4,2	98,0	102,2	4,1
5	4,0	96,0	5,2	97,6	102,8	5,1
6	4,8	95,2	6,3	97,1	103,4	6,0
7	5,6	94,4	7,3	96,6	103,9	7,0
8	6,4	93,6	8,3	96,1	104,4	8,0
9	7,2	92,8	9,4	95,6	105,0	8,9
10	8,1	91,9	10,4	95,0	105,4	9,9
11	8,9	91,1	11,6	94,6	106,2	10,9
12	9,7	90,3	12,6	94,1	106,7	11,8

Erzeugniss. Essig. *Uebersicht.* Die Essigsorten des Handels lassen sich nach dem Gehalt an Essigsäurehydrat (CH_3COOH), welcher zwischen 2 und 14 Proc. schwankt, unterscheiden. Essigsprite (doppelter, dreifacher Essig) enthalten 6 bis 12, ja selbst 14 Proc. Essigsäure, Weinessige 6 bis 9 Proc.; die gewöhnlichen Beeren- oder Getreideessige 2 bis 7 Proc., die Schnellessige 3 bis 5 Proc. Ein guter Speiseessig soll mindestens 3 Proc. Essigsäure enthalten.

Je nach dem Rohmaterial, welches zur Herstellung diente, besitzen die verschiedenen Essigsorten charakteristische, färbende oder aromatische Zusätze.

Der Weinessig ist von gelbweisser bis röthlicher Farbe; er besitzt ein durchschnittliches specifisches Gewicht von 1,018 und enthält neben Essigsäure Spuren von Wein- und Aepfelsäure, von Weinstein, Glycerin und Bernsteinsäure; ausserdem sind in grösserer oder geringerer Menge die Bouquetbestandtheile (Essigester u. s. w.) nebst Spuren von Aldehyd anwesend. Der Bieressig (Malzessig, Getreideessig) ist reich an Nebenbestandtheilen (Bestandtheilen des Malzauszuges), wie löslichen Albuminaten, Dextrin, Zucker (Maltose), Phosphaten.

Die Obstessige enthalten neben Essigsäure die Bestandtheile der betreffenden Fruchtsäfte, vor Allem Aepfelsäure, Bernsteinsäure sowie die Salze derselben.

Der Spiritusessig (Schnellessig) enthält die Mineralbestandtheile des Wassers, welches beim Herstellen des Essiggutes benutzt worden ist, ferner Caramel und oft Spuren von Aldehyd.

Der Rübenessig, welcher ebenfalls, wenngleich seltener, als Handelswaare in Betracht kommt, ist reich an Mineralbestandtheilen und färbenden Substanzen; er enthält Reste stickstoffhaltiger Stoffe, Spuren von Zucker etc.

Gehaltsermittelung. α) Aräometrische Bestimmung. Die Essigsäure zeigt beim Vermischen mit Wasser ein eigenthümliches Verhalten hinsichtlich des specifischen Gewichts. Fügt man zu dem Essigsäurehydrate (CH_3COOH) Wasser, so findet bis zu einem Zusatz von 20 bis 22 Proc. eine Contraction statt, d. h. es erfolgt Zunahme des specifischen Gewichts (bei 15° C.) von 1,0553 bis 1,0748; bei weiterem Zusatz von Wasser nimmt das specifische Gewicht wieder ab, erreicht bei einem Gehalt von 57 Proc. Wasser dasjenige des Essigsäurehydrats und fällt von da ab in ziemlich gleichmässigen Abstufungen. — Von den verschiedensten Forschern sind Tabellen aufgestellt worden, welche den einem ermittelten specifischen Gewicht entsprechenden Gehalt an Essigsäurehydrat angeben; allen haften jedoch grössere oder geringere Mängel an. Eine der zuverlässigsten Tabellen ist die umstehend (S. 458) mitgetheilte von A. C. Oudemans. Durch dieselbe wird die eben erwähnte Unregelmässigkeit in dem specifischen Gewicht und dem Gehalt an Essigsäurehydrat bestätigt.

In Berücksichtigung dieses Verhaltens der Essigsäure und in Erwägung des Umstandes, dass wohl alle Essigsorten Körper (färbende, aromatische u. s. w.) enthalten, deren Menge und Beschaffenheit je nach den verwendeten Rohstoffen verschieden sind und das Eigengewicht des Essigs beeinflussen, ist die aräometrische Bestimmung des Essigsäuregehaltes (Essigwage) im fertigen Essig sowohl wie im Essiggut unter allen Umständen zu verwerfen. Die Feststellung des Säuregehaltes sollte deshalb ausschliesslich auf acidimetrischem Wege vorgenommen werden.

β) Acidimetrische Bestimmung. *Uebersicht.* Das Princip dieser Methoden beruht auf der Feststellung der zur Neutralisation einer bestimmten Essigmenge erforderlichen Menge Alkali. Von letzterem sind in Anwendung gekommen: Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat (England 1818 gesetzlich), Calciumhydroxyd (Taylor), Kalium-, Natrium- und Ammonhydroxyd und sogar die Erdalkalicarbonate. Für die Ausführung der Neutralisation sind die verschiedensten Instrumente (Leuchs, Descroizilles) construirt worden, bei welcher gewöhnlich Lackmustinctur als Indicator diente.

Nach der zuweilen auch jetzt noch gebräuchlichen Bezeichnung 60graniger oder 60gradiger Essig wurde die Sättigung der Essige mit gewogenen Mengen von Alkalicarbonaten vorgenommen. Dreissiggranig heisst beispielsweise ein Essig, von welchem 1 Unze (480 Gran) durch 30 Gran Alkalicarbonat (selbstverständlich chemisch reines) neutralisirt wird, doch ist die Bestimmungsmethode ganz veraltet.

Tabelle von Oudemans über die Concentration der Essigsäure: $C_2H_4O_2$ bei 0°, 15° und 40° Celsius.

Proc. Essigsäure	Dichtigkeit			Procent Essigsäure	Dichtigkeit		
	bei 0° C.	bei 15° C.	bei 40° C.		bei 0° C.	bei 15° C.	bei 40° C.
0	0,9999	0,9992	0,9924	51	1,0740	1,0623	1,0416
1	1,0016	1,0007	0,9936	52	1,0749	1,0631	1,0423
2	1,0033	1,0022	0,9948	53	1,0758	1,0638	1,0429
3	1,0051	1,0037	0,9960	54	1,0767	1,0646	1,0434
4	1,0069	1,0052	0,9972	55	1,0775	1,0653	1,0440
5	1,0088	1,0067	0,9984	56	1,0783	1,0660	1,0445
6	1,0106	1,0083	0,9996	57	1,0791	1,0666	1,0450
7	1,0124	1,0098	1,0008	58	1,0798	1,0673	1,0455
8	1,0142	1,0113	1,0020	59	1,0806	1,0679	1,0460
9	1,0159	1,0127	1,0032	60	1,0813	1,0685	1,0464
10	1,0176	1,0142	1,0044	61	1,0820	1,0691	1,0468
11	1,0194	1,0157	1,0056	62	1,0826	1,0697	1,0472
12	1,0211	1,0171	1,0067	63	1,0832	1,0702	1,0475
13	1,0228	1,0185	1,0079	64	1,0838	1,0707	1,0479
14	1,0245	1,0200	1,0090	65	1,0845	1,0712	1,0482
15	1,0262	1,0214	1,0101	66	1,0851	1,0716	1,0485
16	1,0279	1,0228	1,0112	67	1,0856	1,0721	1,0488
17	1,0295	1,0242	1,0123	68	1,0861	1,0725	1,0491
18	1,0311	1,0256	1,0134	69	1,0866	1,0729	1,0493
19	1,0327	1,0270	1,0144	70	1,0871	1,0733	1,0495
20	1,0343	1,0284	1,0155	71	1,0875	1,0737	1,0497
21	1,0359	1,0298	1,0166	72	1,0879	1,0740	1,0498
22	1,0374	1,0311	1,0176	73	1,0883	1,0742	1,0499
23	1,0390	1,0324	1,0187	74	1,0886	1,0744	1,0500
24	1,0405	1,0337	1,0197	75	1,0888	1,0746	1,0501
25	1,0420	1,0350	1,0207	76	1,0891	1,0747	1,0501
26	1,0435	1,0363	1,0217	77	1,0893	1,0748	1,0501
27	1,0450	1,0375	1,0227	78	1,0894	1,0748	1,0500
28	1,0465	1,0388	1,0236	79	1,0896	1,0748	1,0499
29	1,0479	1,0400	1,0246	80	1,0897	1,0748	1,0497
30	1,0493	1,0412	1,0255	81	1,0897	1,0747	1,0495
31	1,0507	1,0424	1,0264	82	1,0897	1,0746	1,0492
32	1,0520	1,0436	1,0274	83	1,0896	1,0744	1,0489
33	1,0534	1,0447	1,0283	84	1,0894	1,0742	1,0485
34	1,0547	1,0459	1,0291	85	1,0892	1,0739	1,0481
35	1,0560	1,0470	1,0300	86	1,0889	1,0736	1,0475
36	1,0573	1,0481	1,0308	87	1,0885	1,0731	1,0469
37	1,0585	1,0492	1,0316	88	1,0881	1,0726	1,0462
38	1,0598	1,0502	1,0324	89	1,0876	1,0720	1,0455
39	1,0610	1,0513	1,0332	90	1,0871	1,0713	1,0447
40	1,0622	1,0523	1,0340	91		1,0705	1,0438
41	1,0634	1,0533	1,0348	92		1,0696	1,0420
42	1,0646	1,0543	1,0355	93		1,0686	1,0410
43	1,0657	1,0552	1,0363	94		1,0674	1,0403
44	1,0668	1,0562	1,0370	95		1,0660	1,0388
45	1,0679	1,0571	1,0377	96		1,0644	1,0370
46	1,0690	1,0580	1,0384	97		1,0625	1,0350
47	1,0700	1,0589	1,0391	98		1,0604	1,0327
48	1,0710	1,0598	1,0397	99		1,0580	1,0301
49	1,0720	1,0607	1,0404	100		1,0553	1,0273
50	1,0730	1,0615	1,0410				

Die Methoden der Wägung sind bei rationellen Untersuchungen und in der Technik fast vollständig verschwunden und durch die Methode der Acidimetrie (Bestimmung freier Säuren auf volumetrischem Wege mittelst Normallösungen von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxyd) ersetzt worden. Diese Methode bezüglich des Essigs in den technischen Grossbetrieb eingeführt zu haben, verdanken wir Otto; weiter ausgebildet ist dieselbe von Mohr, Bronner u. A.

Nur der Vollständigkeit halber, nicht um die Methoden in empfehlende Erinnerung zu bringen, erwähnen wir kurz einige Bestimmungsweisen, welche sich Eingang in die Technik zu verschaffen nicht vermocht haben, theils weil die anzuwendenden Handhabungen zu zeitraubend sind, theils weil sie der volumetrischen Methode gegenüber ungenaue Resultate liefern [1]).

Es gehören hierher unter Anderen:

1. Die Vorschläge von Runge, Winkler u. A., Calciumcarbonat (frei von Magnesia) als Neutralisationsmittel zu benutzen und zwar in der Weise, dass eine abgewogene Menge desselben in eine gewogene Menge Essig gebracht und der ungelöste Theil abfiltrirt und gewogen wird. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich die Menge der Essigsäure berechnen.

2. Der Vorschlag von Alexander Müller, für stark gefärbte Essige. In einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Kork, durch welchen eine Trichterröhre und eine knieförmige Glasröhre, die nur in den Kolben hineinragt, gehen, bringt man eine abgewogene Menge Essig, der mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt wird; man erwärmt unter stetigem Zusatz von kleinen Mengen Normalnatriumhydroxydlösung, bis eine Ammoniakentwickelung beginnt, welche durch ein in der Knieröhre befindliches geröthetes Lackmuspapier erkannt wird.

3. Das Princip der Bestimmung und Feststellung der Essigsäure durch Wägung der Kohlendioxydmenge, welche aus Mononatriumcarbonat ($NaHCO_3$) durch eine bestimmte Menge Essig ausgetrieben wird. Fresenius und Will haben in einem kleinen Werkchen (Neue Verfahrungsweise zur Prüfung der Potasche und Soda, der Aschen, Säuren, besonders des Essigs etc. Heidelberg 1843, Verlag von C. F. Winter) zuerst diese Methode in die analytische Praxis eingeführt, welche im Principe für Essigprüfung in neuerer Zeit von H. Vohl (Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 10, S. 1807) wieder empfohlen worden ist, wobei ein hierzu geeigneter, dem Fresenius'schen gegenüber etwas modificirter Apparat beschrieben wird. — C. Jehn (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, S. 2108) schlägt denselben Apparat vor, sucht aber das Kohlendioxyd volumetrisch festzustellen, eine Methode, welche, wie Vohl mit Recht folgert, nur dann genaue Resultate geben kann, wenn eine Correction für das durch Schütteln aus der Flüssigkeit nicht zu entfernende Kohlendioxyd angebracht wird. — A. Lolieu (Journ. de médecine, chirurgie et pharmacolog. 1877) bringt dasselbe Princip in Empfehlung.

1. Otto's Acetometer. Dieses Instrument ist in Essigfabriken noch vielfach im Gebrauch, obgleich die Titration sich ebenso leicht mit Hülfe von Pipetten und Büretten ausführen lässt. — Das Acetometer

---

[1]) Referent beruft sich hier auf das Urtheil des Herrn Prof. Hilger in Auflage I.

besteht aus einer unten zugeschmolzenen, 12 cm langen, 1,7 cm weiten Röhre mit folgenden genau abgegrenzten Räumen.

Der Raum bis an den Punkt *a* fasst 1 ccm, der Raum zwischen *a* und *b* 10 ccm Flüssigkeit, die Räume zwischen *b*, *c*, *d* und *e* fassen je 2 ccm und sind in vier gleiche Theile getheilt. Die Zahlen 1, 2, 3 etc. zeigen direct Procente von wasserfreier Essigsäure ($C_4H_6O_3$) an.

Fig. 99.



Beim Gebrauche des Instruments wird der Raum bis *a* zunächst mit Lackmustinctur, hierauf der Raum *a b* mit dem zu prüfenden Essig oder Essiggut gefüllt und nun unter Umschütteln so lange eine Lösung von Normalalkali (Normalkalium, -Natrium- oder -Ammonhydroxyd) zugesetzt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit eben blau geworden ist. Ist z. B. bis zur Zahl 4 Normalalkali nothwendig gewesen, so enthält der Essig 4 Proc. wasserfreie Essigsäure, welche leicht auf Essigsäurehydrat umgerechnet werden können, da 51 Thle. wasserfreier Essigsäure 60 Thln. Essigsäurehydrat entsprechen.

Der Theilstrich bei *β* hat den Zweck, das Instrument auch bei Flüssigkeiten zu verwenden, die mehr als 12 Proc. Essigsäure enthalten. Man füllt dann nur den Raum von *a* bis *β* mit Essig, giesst bis *b* Wasser zu und verdoppelt nachher das Resultat, da das zwischen *a* und *β* liegende Volum gerade halb so gross ist wie das zwischen *a* und *b* befindliche. Das Verfahren ist aber für concentrirte Essige, falls man keine, dem Unterschied im specifischen Gewicht zwischen Wasser und Essigsäure Rechnung tragende Correction anbringt, nicht genau.

Seit einigen Jahren liefern Hartmann und Hauers in Hannover einen praktisch sehr brauchbaren Apparat zur Gehaltsbestimmung von Essig und Essigessenzen, welcher zwar nur eine Modification des Otto'schen Acetometers ist, mit welchem sich aber in kurzer Zeit für die Technik hinreichend genaue Resultate erhalten lassen. Nach Versuchen von F. Fischer[1]) stimmen die Ergebnisse bei Essig auf 0,1, bei Eisessig auf etwa 1 Proc. überein, weshalb wir auf die Gebrauchsanweisung, welche einer Kiste mit Normalalkalilösung, mit Indicatorflüssigkeit, einigen Cylindern und Stechheber beigegeben ist, hinzuweisen nicht unterlassen wollen.

2. Titration in gewöhnlicher Weise. Bei Essigsorten, speciell Speiseessigsorten, welche nicht zu stark gefärbt sind, werden am besten 10 ccm des zu prüfenden Essigs mit derselben Menge destillirten Wassers verdünnt, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 400) und nun mit Normalkaliumhydroxyd so lange versetzt, bis vollkommene Neutralität, bezw. eine Spur Alkaliüberschuss vorhanden ist, welcher durch die sofort auftretende rothe Färbung angezeigt wird.

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1885, S. 438, wo auch der Apparat beschrieben ist.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali geben nach Division durch 2 den Gehalt an wasserfreier Essigsäure an, welche leicht auf Hydrat, wie oben erwähnt, umgerechnet werden kann.

[Bei der erwähnten Ausführung, die für die Untersuchung der Speiseessige des Handels vollkommen zulässig ist, vernachlässigt man das specifische Gewicht, welches bei gewöhnlichen Speiseessigen durchschnittlich 1,011 beträgt. 100 ccm Normalalkali zeigen 5,1 g wasserfreie Essigsäure an, demnach wären bei der Probe streng genommen 5,1 : 1,011 = 5,04 abzumessen. Diese $^4/_{100}$ ccm können jedoch in diesem Falle vernachlässigt werden.]

Genauer arbeitet man selbstverständlich, was auch bei stärkeren Essigsorten und den Essigsäuren verschiedener Concentration absolut nothwendig ist, wenn man die Mengen der Essigsäure enthaltenden Flüssigkeiten abwägt, und zwar im Aequivalent, in Decigrammen ausgedrückt, also 5,1 g, wenn man die Menge der wasserfreien Essigsäure erfahren will, 6,0 g, wenn es sich um directe Ermittelung der Essigsäurehydratmengen handelt.

Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalkaliumhydroxyd giebt in diesem Falle direct die Procentmengen von Essigsäure an.

Will man das Wägen vermeiden, so ist vor dem Abmessen der Essigprobe das specifische Gewicht des Essigs mittelst Aräometer oder auf andere Weise festzustellen und bei der Arbeit resp. Berechnung zu berücksichtigen. Ist z. B. das specifische Gewicht eines Essigs 1,018 und benutzt man 10 ccm zur acidimetrischen Probe, so wiegen dieselben 10 × 1,018 = 10,18 g. Für diese Berechnung lässt sich die Formel aufstellen:

$$p = 0{,}6 \cdot \frac{n}{s},$$

in welcher bei Anwendung von 10 ccm Essig n die Anzahl der Cubikcentimeter Normalkaliumhydroxyd, s das specifische Gewicht des Essigs und p den Gehalt an Essigsäurehydrat in Gewichtsprocenten bedeutet.

Bronner empfiehlt die Normalalkalilösungen so herzustellen, dass bei Anwendung von 10 ccm Essig jeder Cubikcentimeter der Normallösung 1 Proc. Essigsäurehydrat anzeigt. In diesem Falle muss das Normalalkali so gestellt sein, dass 10 ccm $16^2/_3$ ccm Normaloxalsäure neutralisiren.

Liegen stark gefärbte Essige zur Prüfung vor, so werden Phenolphtaleïnlösung wie Lackmustinctur als Indicatoren unsicher; man wendet in diesem Fall Lackmuspapier an, welches während der Neutralisation mit der Flüssigkeit beständig betupft wird, um auf diese Weise die Neutralität festzustellen. Referent hat auch mit dem aus Congoroth (einem von der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation zu Berlin fabricirten Theerfarbstoff) hergestellten Congopapier gute Resultate erhalten.

Gelangen Essige zur Prüfung, welche empyreumatische Producte oder freie Mineralsäuren enthalten, in welchen also eine directe Essig-

Bestimmung durch Titration nicht ausführbar ist, so werden abgemessene Proben, deren specifisches Gewicht bestimmt ist, mit Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Barytwasser neutralisirt und hierauf im Wasserbade unter Phosphorsäurezusatz destillirt (Fresenius); das Destillat wird in Normalalkalilösung aufgefangen und der Ueberschuss an letzterer mit Normalsäure zurückgemessen.

Darstellung der Normallösungen. *Normaloxalsäure*: Man löst 63 g, bei 60° oder 70° oder in der Sonne getrocknete, krystallisirte, chemisch reine Oxalsäure in 1 l Wasser. Die Reinigung dieser Säure geschieht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus, Salzsäure oder Salpetersäure in kleinen Mengen enthaltendem, heissen Wasser.

Normalalkali: 39 g reines Natriumhydroxyd oder 56,11 g Kaliumhydroxyd werden in ungefähr 950 g destillirtem Wasser gelöst; hierauf stellt man mittelst der Normaloxalsäure bei Anwendung der erwähnten Indicatoren durch wiederholte Proben und Verdünnung die Uebereinstimmung gleicher Volumina Normalsäure und Normalalkali bis zur vollkommenen Neutralisation fest.

Normalammoniaklösung. Um zu erfahren, welche Verdünnung mit Wasser nothwendig ist, ermittelt man das specifische Gewicht des möglichst reinen, von empyreumatischen Stoffen freien Salmiakgeistes und bestimmt darauf durch weitere Sättigungsproben die richtige Concentration der Lösung. Mit Hülfe der folgenden von Bronner[1]) mitgetheilten Tabelle ist es leicht, sich zu orientiren. Hat der Salmiakgeist z. B. ein specifisches Gewicht von 0,9602, so sind 181,9 ccm desselben mit Wasser auf einen Liter zu verdünnen.

Ammoniakflüssigkeit		Zu einem Liter Normalammoniaklösung sind erforderlich		Zu einem Liter Ammoniakflüssigkeit (s. unten) sind erforderlich	
Gehalt in Procenten	Specif. Gew. bei 10 Proc.	in Grammen	in Cubikcentimetern	in Grammen	in Cubikcentimetern
10,000	0,9593	170,00	177,2	283,3	295,3
9,875	0,9597	172,36	179,6	286,9	298,9
9,750	0,9602	174,72	181,9	290,6	302,6
9,625	0,9607	177,08	184,3	294,3	306,3
9,500	0,9612	179,44	186,6	298,2	310,2
9,375	0,9616	181,80	189,0	302,2	314,2
9,250	0,9621	184,16	191,4	306,3	318,4
9,125	0,9626	186,52	193,7	310,6	322,7
9,000	0,9631	188,89	196,1	314,8	326,8
8,875	0,9636	191,84	199,1	319,2	331,3
8,750	0,9641	194,79	202,0	323,8	335,7
8,625	0,9645	197,74	205,0	328,4	340,5
8,500	0,9650	200,69	207,9	333,3	345,4

[1]) Lehrbuch der Essigfabrikation, S. 25. Friedr. Vieweg & Sohn, 1876.

Phenolphtaleïnlösung: Ein Gramm Phenolphtaleïn wird in 400 g verdünntem Alkohol gelöst. Gesetzlich ist bei der Prüfung des denaturirten Spiritus eine Lösung von 1 : 500 empfohlen; Ref. hält dieselbe aber für etwas zu verdünnt.

Lackmustinctur: Eine beliebige Menge käuflicher Lackmus wird zuerst mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült und hierauf in einem offenen Gefässe an einem vor Säuredämpfen geschützten Orte mit Wasser ungefähr 24 Stunden unter Umrühren stehen gelassen. Diese, durch Absetzen oder Filtration durch schwedisches Filtrirpapier geklärte Lösung bewahrt man in offenen oder nur lose mit Papier bedeckten Gefässen auf.

Für die Richtigstellung der Normalalkalilösungen sei ausserdem auf eine Mittheilung von P. Bronner[1]), deren wesentlicher Inhalt nachstehend mitgetheilt wird, verwiesen. Bronner giebt über die Herstellung von Normalammon- oder Natriumhydroxydlösung von bestimmtem Gehalt, für den Grossbetrieb geeignet, nachstehende Vorschriften:

1) Um eine Ammon- oder Natriumhydroxydlösung herzustellen, welche bei Anwendung von 10 g Essig (oder der entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter, mit Hülfe des specifischen Gewichtes festgestellt) für jeden verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung 1 Proc. wasserfreie Essigsäure anzeigt, müssen 19,6 ccm Normaloxalsäure 10 ccm Normalalkalilösung sättigen. Eine Ammoniaklösung, welche diesen Anforderungen entspricht, zeigt bei 14° C. ein specifisches Gewicht von 0,9857.

2) Eine Ammonhydroxydlösung, von welcher unter denselben Bedingungen 10 ccm 19,6 ccm Normaloxalsäure sättigen, zeigt für jeden Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Proc. wasserfreie Essigsäure an und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9985.

3) Ammonhydroxyd, von welchem 10 ccm 16,6 ccm Normaloxalsäure sättigen, zeigt für einen verbrauchten Cubikcentimeter 1 Proc. Essigsäurehydrat an und hat ein specifisches Gewicht von 0,9878.

Unterscheidung der Essigsorten. Die Erkennung verschiedener Essige nach ihrer Abstammung ist mit Sicherheit kaum durchführbar. Einige Gesichtspunkte lassen sich jedoch als verwerthbar zur speciellen Charakterisirung aufstellen, welche hier eine Stelle finden sollen.

Bieressig zeigt beim Schütteln ein charakteristisches Schäumen, beim Ansäuern mit Salpetersäure die Phosphorsäurereaction mittelst Ammonmolybdat und giebt nach dem Verdampfen auf das halbe Volumen und dem darauf folgenden Vermischen mit dem doppelten Volumen Alkohol flockige Ausscheidungen, welche in wässeriger Lösung bei Gegenwart freien Alkalis Kupfersalze reduciren.

Cideressig (Apfel- oder Birnenessig) ist an seinem Aepfelsäuregehalt zu erkennen und ist in Folge dessen auch im Weinessig, Schnellessig u. s. w. nachweisbar. Die durch Verdampfen concentrirten Essige dieser Art geben mit Bleiacetat weisse Fällungen, in denen nach Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die Aepfelsäure nachgewiesen werden kann. Auch genügt es, die mit Bleiacetat erhaltene Fällung mit kochendem Wasser zu behandeln; aus diesem scheiden sich nach mehrstündigem Stehen Krystalle von äpfelsaurem Calcium aus, die unter

---

[1]) Dingler's polytechn. Journal, 162. Bd., S. 290.

Wasser beim Erwärmen schmelzen. Nach Chevalier soll in Wasser gelöster Cideressigextract, durch Bleiacetat gelbgrün, Weinessigextract bei gleicher Behandlung weiss gefällt werden (?).

Verfälschungen und Verunreinigungen des Essigs. Uebersicht. Unter den zu beachtenden Verfälschungen des Essigs, die übrigens immer seltener vorkommen, sind zu nennen: Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, seltener Salpetersäure), Weinsäure, scharfe Gewürze in Form von spanischem Pfeffer, Kellerhals, Aronwurzel, Galgantwurzel, Ingwer u. s. w.

I. Freie Mineralsäuren (*A. Qualitative Prüfung*). Für den Nachweis von freien Mineralsäuren im Essig sind eine grosse Anzahl von Methoden in Vorschlag gebracht worden, über deren Brauchbarkeit bezw. Unzuverlässigkeit genügende Bestätigungen nicht vorliegen. Wir beschränken uns im Folgenden darauf, einige derselben mitzutheilen, welche dem Ref. als brauchbar empfohlen worden sind. Hierher gehört:

1) Die Erkennung freier Salz- oder Schwefelsäure (0,1 bis 0,05 Proc.) durch Anwendung einer Lösung von Methylviolet (0,01 in 100 ccm Wasser). Etwa 20 bis 25 ccm Essig werden mit 4 bis 5 Tropfen dieser Lösung versetzt. Tritt sofort eine grünblaue bis grüne Färbung ein, so sind Mineralsäuren sogar in verhältnissmässig grösseren Mengen vorhanden (Witz). Bleibt die violette Färbung unverändert, so verdampft man diese Probe im Wasserbade bis auf $^1/_3$, um zu sehen, ob bei der Concentration nicht Umwandlungen der Farbe in Grün und Grünblau stattfinden. — Ist die Gegenwart von Mineralsäuren auf diese Weise festgestellt, so werden sich zweckmässig zwei weitere Proben anreihen, um festzustellen, ob Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure beigemengt sind:

α) Verdampfen von ungefähr 30 bis 40 ccm Essig im Wasserbade bis fast zur Trockne und Einwerfen eines Stückchens Rohrzucker, der bei Gegenwart von Schwefelsäure sofort eine Schwärzung erfährt (Runge).

β) 40 bis 50 ccm Essig werden der Destillation (am bestem in einem Fractionirkölbchen mit angelegtem Kühlrohre) unterworfen; es wird ungefähr die Hälfte abdestillirt. Im Destillate ist mit Silbernitrat die Salzsäure, mittelst Brucin und Schwefelsäure, mit Indigolösung oder mit der Eisenvitriolprobe die freie Salpetersäure nachzuweisen. (Man lasse sich nicht verleiten, directe Proben auf Schwefelsäure und Salzsäure mittelst Baryumchlorid und Silbernitrat anzustellen, da die Wässer, welche bei der Essigfabrikation benutzt werden, zuweilen Schwefelsäure und Kochsalz enthalten können.)

2) Nessler[1]) wendet mit Zuckerlösung getränkte Papierstreifen von 30 bis 44 cm Länge an, welche 24 Stunden in dem auf Schwefelsäure zu

---

[1]) Pharm. Centralhalle, 1877, S. 329.

prüfenden Essig eingehängt bleiben. Beim Trocknen werden die eingetauchten Stellen der Streifen gebräunt oder geschwärzt.

3) E. Donath[1]) weist noch 0,1 Proc. freie Schwefelsäure im Essig mittelst Bleichromat nach, welches (10 g auf 20 ccm Essig) mit dem Essig erhitzt wird; derselbe giebt dann mit Kaliumjodidlösung und Schwefelkohlenstoff Jodreaction.

4) Nach A. Vogel bietet die Kaliumjodidstärkelösung ein sehr geeignetes Reagens zur Erkennung eines absichtlichen Zusatzes von Schwefelsäure. Zur Herstellung der Stärkelösung rührt man 3 g Kartoffelstärke mit 250 ccm kaltem Wasser an, kocht eine Zeit lang unter stetem Umrühren, versetzt mit 1 g Kaliumjodid, 0,5 g Natriumcarbonat und verdünnt auf $^1/_2$ Liter. Nach einigen Tagen klärt sich die milchige Flüssigkeit und kann wasserhell vom Bodensatz abgegossen werden. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (oder anderen Mineralsäuren) tritt in dieser Flüssigkeit die Blaufärbung der Jodstärke nicht ein, wohl aber sofort beim Hinzufügen von etwas Kaliumchlorat (Bildung von $HClO_2$). Auf diese Weise sind noch 0,2 Proc. Schwefelsäure zu entdecken. — Soll in einer Essigsorte auf einen Gehalt an dieser Säure geprüft werden, so bringt man in ein Proberohr etwas Kaliumchlorat, übergiesst mit dem zu prüfenden Essig und erwärmt. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Schwefelsäure färbt sich die hinzugefügte Kaliumjodidstärkelösung blau oder violett.

Auf einige andere, in jüngster Zeit veröffentlichte Prüfungsmethoden können wir nur verweisen: A. Föhring, Fresenius' Zeitschr. **26**, 99; B. Kohnstein, Dingler's polyt. Journ. **256**, 129.

(*B. Quantitative Prüfung.*) Zur quantitativen Bestimmung beigemengter Mineralsäuren hat Witz die Neutralisation einer abgemessenen Menge Essigs, nachdem derselbe mit Methylviolet grün gefärbt worden ist, mittelst Einzehntel-Normalalkalilösung bis zum Uebergang der grünen Färbung in Violet vorgeschlagen. Eine gleiche Menge Essig wird mit Anwendung von Lackmus acidimetrisch bestimmt. Aus der gefundenen Differenz ergiebt sich die Menge der Essigsäure nach Abzug der Menge Einzehntel-Normalkaliumhydroxyd, welche zur Neutralisation der vorhandenen Mineralsäuren nöthig war.

O. Hehner[2]), der zum Nachweis freier Mineralsäuren die Thatsache benutzt, dass die Asche eines solchergestalt verfälschten Essigs nicht alkalisch reagirt, schlägt vor, eine abgemessene Menge Essig mit Einzehntel-Normalkaliumhydroxydlösung etwas zu übersättigen, einzuäschern, um dann in dieser Asche die vorhandene Alkalescenz mittelst Einzehntel-Normalsäure festzustellen. Hat man z. B. 20 ccm Einzehntel-Kaliumhydroxyd zugesetzt und nach dem Einäschern durch Titration

---

[1]) Pharmac. Zeitung, 1879, S. 385.

[2]) Archiv d. Pharmac. 7, 399.

gefunden, dass die Alkalinität nur noch 5 ccm entspricht, so sind 15 ccm des Alkalis von den Mineralsäuren des Essigs neutralisirt worden.

II. Organische Säuren und andere organische Beimengungen. Freie Weinsäure erkennt man leicht im Extracte von ungefähr 200 bis 300 ccm Essig, welcher mit Alkohol aufgenommen wird und dessen Lösung mit einem Kaliumsalze (Kaliumacetat oder -chlorid) Weinstein ausscheidet.

Aldehydbeimengungen werden leicht in dem mit Ammoniak übersättigten Essig an der Silberreduction erkannt, welche diese ammoniakalische Flüssigkeit beim Erwärmen auf Zusatz von Silbernitrat hervorruft.

Die Erkennung beigemengter Gewürze endlich gelingt leicht dadurch, dass eine grössere Probe Essig (50 bis 100 ccm) mit einem Alkalicarbonat neutralisirt wird. Diese Lösung zeigt in den meisten Fällen den charakteristischen Geschmack und Geruch der betreffenden scharfen Gewürze.

III. Metallische Beimengungen (Kupfer, Blei und Zinn). Der Nachweis gelingt am sichersten in der Asche von 200 bis 500 ccm des zu prüfenden Essigs nach bekannten Methoden. Schwefelwasserstoffgas wird hier ebenfalls zur Entscheidung dieser Frage zu verwenden sein.

3. Holzessig und Essigsäure.

Uebersicht. Bei der Darstellung des Holzessigs wie der Essigsäure, welche jetzt grösstentheils aus Holz gewonnen wird, spielen als Rohmaterialien eine Rolle: das Holz der Eiche, Buche, Hainbuche, Esche, Birke, welche die grösste Ausbeute an Holzessig liefern; von geringerer Bedeutung ist die Verwendung der Nadelhölzer, der Pappel, Weide und Espe.

Das Holz liefert bei der trockenen Destillation neben gasförmigen Producten, welche als Leuchtgas verwendet werden können, und zurückbleibender Holzkohle ein Destillat, welches beim längeren Stehen sich in zwei Schichten, den schwereren Holztheer und den specifisch leichteren Rohessig scheidet. Der Rohessig bildet bei erneuter Destillation einen theerigen Rückstand in der Retorte, während ein Destillat erhalten wird, welches aus zwei Hauptbestandtheilen zusammengesetzt ist, dem specifisch leichteren Rohholzgeist (Methylalkohol) und dem schwereren Rohholzessig, welcher das Material zu der Holzessig- und Essigsäuredarstellung abgiebt. Der Rohholzessig wird mit Calciumhydroxyd neutralisirt, das gebildete Calciumacetat bis auf ungefähr 250° C. zur Zerstörung der meisten phenolartigen Beimengungen erhitzt und bildet dann entweder den Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Acetate, oder dient nach Destillation mit Salzsäure, seltener Schwefelsäure, zur Darstellung der

Essigsäure. Zur Gewinnung von Eisessig, der jetzt eine wichtige Rolle spielenden sehr concentrirten Essigsäure, wird wasserfreies geschmolzenes Natriumacetat benutzt, welches, mittelst Schwefelsäure zersetzt, Eisessig liefert oder aber die aus dem essigsauren Kalk erhaltene starke Essigsäure, welche zu diesem Zweck einer fractionirten Destillation unterworfen wird. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Eisessig wird durch wiederholte Rectificationen über Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat gereinigt.

Betrieb und **Erzeugniss. Holzessig.** Uebersicht. Beim Betriebe der Holzessigindustrie sowie bei den fertigen Producten, seien dieselben essigsaure Salze (holzessigsaures Calcium) oder Holzessige verschiedener Concentration, handelt es sich stets darum, den Gehalt an Essigsäurehydrat festzustellen.

Die volumetrische acidimetrische Methode lässt sich hier selten direct anwenden, da die färbenden, empyreumatischen Beimengungen die Anwendung der betreffenden Indicatoren verhindern. Früher bestimmte man nach F. Mohr's Vorschlag den Gehalt an freier Essigsäure dadurch, dass man abgemessene oder abgewogene Mengen Holzessig mit einer abgewogenen Menge Baryum- oder Calciumcarbonat in der Wärme digerirte und den ungelösten Theil der Carbonate abfiltrirte, trocknete und wog, oder dass man nach dem Glühen den Gehalt an Calcium- oder Baryumcarbonat mittelst Normalsalpetersäure feststellte. Aus den hierbei erhaltenen Calcium- oder Baryummengen konnte die Menge der Essigsäure berechnet werden. — Die Unrichtigkeit dieser Bestimmungsweise ist von Fresenius, und in neuerer Zeit von F. Strohmeyer[1]) nachgewiesen worden.

Fresenius' Methode. R. Fresenius[2]) theilt eine Methode mit, welche unstreitig jetzt als die zuverlässigste bezeichnet werden muss, wenn es sich darum handelt, den Essigsäuregehalt im holzessigsauren Calcium oder im Holzessig zu bestimmen. Das Princip dieser Methode gründet sich darauf, dass Phosphorsäure aus Acetaten bei der Destillation sämmtliche Essigsäure verdrängt, so dass das Destillat die gesammte Essigsäure enthält, und in diesem nun acidimetrisch der Säuregehalt festgestellt werden kann.

Fresenius benutzt den umstehend abgebildeten Apparat (Fig. 100). In die kleine Retorte *a* werden circa 5 g holzessigsaures Calcium hineingebracht und mit 50 ccm salpetersäurefreier Phosphorsäure von 1,2 spec. Gewicht und 50 ccm Wasser übergossen. *b* ist ein Messkolben, der 250 ccm oder bei hochprocentigen Kalken 500 ccm fasst. *c* ist die zur Erzeugung des Wasserdampfes bestimmte Kochflasche, *g* ein mit Quecksilber bis zur Hälfte gefüllter Cylinder, welcher als Sicherheitsventil dient.

---

[1]) Corresp. analyt. Chem. 2, 26.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. V, S. 315 und Bd. XIV, S. 172.

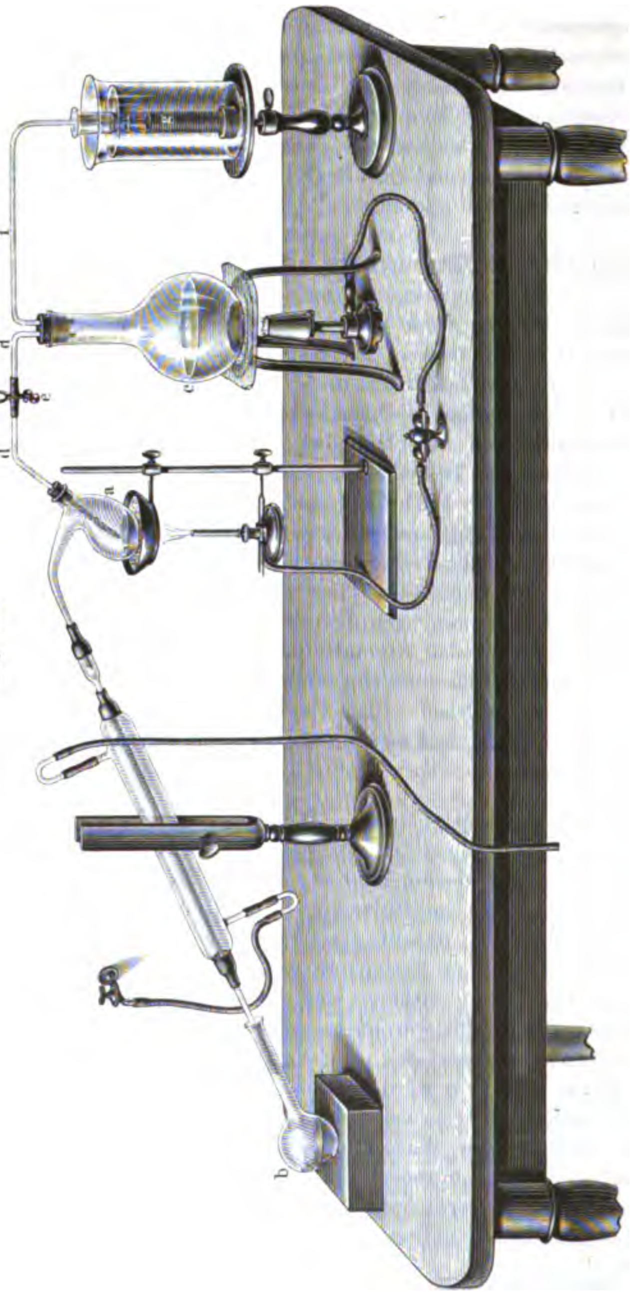


Fig. 100.

Bei der Destillation wird zuerst ohne Wasserdampf bei geschlossenem Quetschhahn *e* destillirt, bis ein kleiner syrupartiger Rückstand geblieben ist, worauf man die Destillation mit zuströmendem Wasserdampf fortsetzt, bis das auftretende Destillat nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und muss zunächst auf die Gegenwart von Salzsäure, Phosphorsäure, auf grössere Mengen von Ameisensäure und andere flüchtige Fettsäuren geprüft werden. Sind beispielsweise sämmtliche Verunreinigungen vorhanden, so ist in einer abgemessenen Menge der Gesammtsäuregehalt acidimetrisch festzustellen, in einer zweiten Menge ist die freie Salzsäure mittelst Silberlösung, in einer dritten Probe die vorhandene Phosphorsäuremenge gewichtsanalytisch zu bestimmen. Endlich muss, um auch die übrigen flüchtigen Fettsäuren möglichst zu beseitigen, der letzte Antheil mit Baryumhydroxyd neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf mit absolutem Alkohol extrahirt werden; letzterer lässt fast sämmtliches Baryumacetat zurück; dasselbe kann, falls möglichst genaue Resultate gewünscht werden, zur erneuten Essigsäurebestimmung benutzt werden. Die vollständige Beseitigung von Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure bleibt vorläufig eine schwer zu lösende Aufgabe, auch wenn man zur complicirteren Liebig'schen Methode der fractionirten Destillation behufs Trennung dieser Säuren schreiten wollte.

Für die praktischen Bedürfnisse genügt in den meisten Fällen die Bestimmung der Gesammtsäure im Destillate auf acidimetrischem Wege, da die Mengen der erwähnten fremden Säuren nur geringe zu sein pflegen.

Handelt es sich um die Prüfung eines Holzessigs, so ist eine bestimmte Menge desselben mit Calciumcarbonat zu neutralisiren; die Lösung ist einzudampfen und der trockne Rückstand in angegebener Weise zu behandeln.

Neuerdings ist von C. O. Weber eine Bestimmungsweise der Essigsäure in Acetaten bekannt gegeben worden, welche nach den vom Verfasser mitgetheilten Belegzahlen zu richtigen Ergebnissen führt. Die Uebereinstimmung der Resultate mit den nach der Methode Fresenius erhaltenen lässt ihre Anwendung in der Technik empfehlen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Silberacetats in sechzigprocentigem Alkohol und wird folgendermaassen ausgeführt: 10 g des Salzes (bei Lösungen entsprechend mehr) werden in einem 250 ccm-Kolben gelöst; man füllt auf, filtrirt und verwendet 25 ccm des Filtrats zur Analyse. Letzterem setzt man 50 ccm absoluten Alkohol hinzu und fällt die Essigsäure mit einer alkoholischen Silberlösung. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, bringt man denselben auf ein Saugfilter und wäscht ihn mit sechzigprocentigem Alkohol so lange, bis er von Silberlösung befreit ist. Darauf löst man ihn in verdünnter Salpetersäure und titrirt mit Einzehntel-Normalkochsalzlösung. 1 ccm $NaCl$-Lösung zeigt 0,006 g CH_3COOH an.

Essigsäure. *Uebersicht.* Die Essigsäure treffen wir im Handel meistens als sogenannte concentrirte Säure von 1,035 spec. Gewicht oder als Eisessig (s. w. u.), eine farblose Krystallmasse, die bei 17° C. schmilzt und bei 118° C. siedet. Das specifische Gewicht beträgt 1,056.

Verunreinigungen. Die Verunreinigungen der Essigsäure bestehen in Beimengungen organischer, empyreumatischer Stoffe; selten ist ein Gehalt an Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Schwefligsäure, Ameisensäure und Furfurol.

Die organischen bezw. empyreumatischen Stoffe werden durch eine Verdampfungsprobe angezeigt, wobei starke Schwärzung eintritt; sie lassen sich auch in grösseren Mengen durch Schwefelsäurezusatz an der entstehenden Bräunung erkennen. Kleinere Mengen werden, wenn keine Schwefligsäure vorhanden ist, mittelst Kaliumpermanganat oder mit Kaliumdichromat ermittelt. — Niemals darf hierbei vergessen werden, dass der Eisessig verschiedene organische Stoffe, Staubtheilchen u. s. w. zu lösen vermag.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure werden mit Silbernitrat, Baryumchlorid, Indigolösung erkannt, Schwefligsäure wird durch Zink- und Schwefelsäurezusatz nachgewiesen, wodurch Schwefelwasserstoff entsteht, der mit Nitroprussidnatrium- oder mit Bleipapier festzustellen ist.

Ameisensäure zeigt sich an der reducirenden Wirkung, welche dieselbe auf Silber- und Quecksilberoxydulsalze ausübt. Furfurol erkennt man nach V. Meyer u. Bardy an der vorübergehend entstehenden carminrothen Färbung bei Anilinzusatz.

Gehaltsbestimmung. Die Gehaltsbestimmung an freier Säure geschieht auf acidimetrischem Wege bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Das Abwägen der Proben, nach dem Aequivalente in Decigrammen ausgedrückt, ist zur Erzielung der grössten Genauigkeit dem Abmessen vorzuziehen.

Eisessig (s. a. Essigsäure). Für die Beurtheilung des Werthes der Eisessigsorten des Handels sind folgende zwei Methoden empfohlen worden.

Rüdorff's Methode. Rüdorff benutzt zur Gehaltsermittelung die Erstarrungstemperatur, welche in der Weise bestimmt wird, dass man eine Probe der Flüssigkeit, etwa 1 ccm, unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt, ein Körnchen feste Säure einwirft, die Flüssigkeit mit einem guten Thermometer bewegt, damit sich die Essigsäure ausscheidet, und bei der erfolgenden Erstarrung die Temperatur abliest. Letztere steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkt der Mischung.

Der Stand der Quecksilbersäule muss beobachtet werden, bevor sich eine grössere Anzahl von Krystallen gebildet hat.

Die Abscheidung fester Säure gelingt sofort, wenn man eine kleine Menge Säure in einem Proberöhrchen in Wasser bewegt, dem ein wenig Kaliumrhodanid, Ammonnitrat oder -chlorid hinzugesetzt ist.

Auf die Erstarrungstemperatur erniedrigend wirken ausser Wasser Fettsäuren, Schwefelsäure, Alkohol, sowie die Mehrzahl organischer Substanzen, auf welche Thatsache sich bekanntlich die neuerdings vielfach benutzte Raoult'sche Moleculargewichts-Bestimmungsmethode gründet.

Rüdorff theilt folgende Tabelle mit, welche aus der Beobachtung der Erstarrungstemperatur sich ergebend, die Wassermengen ersehen lässt, welche einem Eisessig beigemengt sind.

100 Gew.-Thle. Essigsäure sind vermischt mit Wasser	100 Gew.-Thle. Mischung enthalten Wasser	Erstarrungstemperatur °C.
0,0	0,0	16,7
0,5	0,497	15,65
1,0	0,990	14,8
1,5	1,477	14,0
2,0	1,961	13,25
3,0	2,912	11,95
4,0	3,846	10,5
5,0	4,761	9,4
6,0	5,660	8,2
7,0	6,542	7,1
8,0	7,407	6,25
9,0	8,257	5,3
10,0	9,090	4,3
11,0	9,910	3,6
12,0	10,774	2,7
15,0	13,043	0,2
18,0	15,324	2,6
21,0	17,355	5,1
24,0	19,354	7,4

Bardy's Methode. Bardy[1]) schlägt auf Grund seiner Versuche vor, zur Beurtheilung der Güte des Eisessigs die Löslichkeit des Terpentinöls in demselben zu verwerthen. Bekanntlich ist für diesen Zweck das Citronenöl schon längst benutzt worden, da sich dasselbe im reinen Producte in jedem Verhältniss löst, ohne jedoch mit Erfolg und Sicherheit die Beschaffenheit der Waare zu charakterisiren. Bardy nimmt

[1]) Journ. de pharm. et de chim. Vol. XXX, p. 455.

an, dass ein Eisessig, der sich mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Terpentinöl mischt, als gute Waare zu bezeichnen ist, indem er 97 bis 99,5 Proc. Säure enthält. Die nicht seltene Anwesenheit von geringen Mengen Fettsäuren in dem Eisessig, namentlich wenn derselbe aus dem Holzessig erhalten ist, macht diese Methode nicht sehr verlässig.

Die zuverlässigste Untersuchungs- und Werthbestimmungsmethode bleibt auch hier die Titration mit Normalalkalihydroxyd, nachdem man sich von der Abwesenheit von Mineralsäuren überzeugt hat.

Holzgeist. (Methylalkohol.) *Uebersicht.* Als Quelle für die Darstellung des Holzgeistes dient vornehmlich das Holz, d. h. der bei der trocknen Destillation desselben auftretende Rohholzgeist, welcher durch wiederholte Rectificationen über Kalkmilch und schliesslich durch Destillationen mit wenig Mineralsäure rein erhalten wird. Auch die Melasseschlempe ist als Rohstoff für die Darstellung von Methylalkohol nach dem Verfahren von Vincent benutzt worden, doch hat sich in Deutschland der daraus erhaltene Methylalkohol seiner Unreinheit wegen nicht einbürgern können.

Der Holzgeist, eine für die Anilinfarbenfabrikation höchst wichtige Handelswaare, ist auch nach wiederholter Rectification niemals als chemisch reiner Methylalkohol aufzufassen, sondern mit Aceton, Acetal (Methylacetat), Allylalkohol u. s. w. in wechselnden Mengen vermischt. Der acetonreiche Holzgeist dient für sich als besonderes Denaturirungsmittel und in dem Verhältniss von 4:1 Theil mit Pyridin vermischt als allgemeines Denaturirungsmittel für Branntwein. Die bisher üblichen Methoden der Prüfung konnten nicht ausreichen, da dieselben nicht im Stande waren, mit annähernder Sicherheit die Mengen des reinen Methylalkohols in solchen Gemengen festzustellen. Dieselben bestanden in Bestimmungen des specifischen Gewichts, des Siedepunkts, in Zusätzen von Wasser, Kochsalz und anderen Handhabungen, von deren Erörterung hier Abstand genommen wird, da uns die Neuzeit durch eingehendes Studium der Bestandtheile des Holzgeistes sowie der Bestimmungsmethoden wesentliche Verbesserungen geschaffen hat. Wenn letztere auch noch nicht vollkommen fehlerfrei sind, so lassen sich dieselben doch als bedeutender Fortschritt in der Lösung dieser Aufgabe begrüssen. Die Forscher, welche auf diesem Gebiete thätig waren, sind zunächst G. Krell (Jahresb. f. Technol. 1873), der das Princip der jetzigen Methode aufstellte: „Ueberführung des Methylalkohols in Jodmethyl", ferner G. Krämer und Grodzki (Bericht der deutsch. chem. Ges., Bd. VII, S. 1492, Bd. IX, S. 1920), Bardey und Bordet (Compt. rend., Vol. LXXXVIII, p. 23), G. Krämer (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, S. 1000).

Bestimmung des Gehaltes an Methylalkohol. Methode von Krell. In ein mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, in welchem ein Tropfglas und ein etwas

stumpfwinklig gebogenes Knierohr eingepasst sind, werden 30 g trockenes Phosphorjodid, in das 5 ccm fassende Tropfglas 5 ccm des zu prüfenden Holzgeistes gebracht. Der Apparat ist mit einer Kühlvorrichtung verbunden, welche als Rückflusskühler sowie zum Abdestilliren benutzt werden kann. Zu dem Apparate gehört noch eine Vorlage, welche am besten aus einer graduirten, 25 ccm fassenden, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht.

Bei der Benutzung des Apparates lässt man allmälig den Methylalkohol in das Kölbchen eintropfen, erwärmt im Wasserbade fünf Minuten am Rückflusskühler und destillirt nun, wobei sich das Kölbchen im kochenden Wasser befindet, den Gesammtinhalt des Kölbchens ab. Das Destillat, welches in der Vorlage aufgefangen wird, versetzt man bis zur Marke „25 ccm" mit Wasser, schüttelt um und lässt bei 15° C. absetzen. Das gebildete Methyljodid hat sich im engeren Theile der Vorlage angesammelt und kann hier seiner Menge nach bestimmt werden.

Methode von Krämer und Grodzki. Krämer und Grodzki verbesserten die Methode dahin, dass sie neben Jodphosphor gleichzeitig Jodwasserstoff, in welchem etwas Jod gelöst ist, anwendeten. Sie nehmen nur 15 g Jodphosphor, fügen nach dem Eintragen des Holzgeistes eine Lösung von 1 g Jod in 1 g Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht hinzu und verfahren weiter wie oben.

Krell erhielt aus 5 ccm chemisch reinem Methylalkohol 7,19 ccm Jodmethyl, Krämer und Grodzki erhielten 7,45. (Die Rechnung verlangt 7,8 ccm.) Aceton wird durch Jodphosphor nicht verändert, wohl aber Dimethylacetal, das von Krämer und Grodzki als Bestandtheil der Handelswaare erkannt ist. Dasselbe liefert eine dem vorhandenen Methylreste entsprechende Menge Jodmethyl und zwar entstehen aus 5 ccm 5,3 ccm Jodmethyl. Dass diese Methode daher bei grösserem Dimethylacetalgehalt einen bedenklichen Fehler einschliesst, liegt auf der Hand. Beispielsweise wird bei einem Gehalte von 10 Proc. Dimethylacetal in einem Holzgeiste nach der erwähnten Methode, wenn 7,2 für Methylalkohol und 5,3 für Dimethylacetal als Ausbeute an Jodmethyl angenommen werden, der betreffende Holzgeist 7,01 Jodmethyl geben $\left(\frac{5,3 \cdot 10 + 7,2 \cdot 90}{100}\right)$ und dadurch der Methylalkoholgehalt sich zu 97 Proc. herausstellen $\left(\frac{100 \cdot 7,01}{7,2}\right)$.

Krämer und Grodzki schlagen ferner bei Ausführung mehrerer Bestimmungen vor, Jodwasserstoffsäure gasförmig im langsamen Strome in den Holzgeist einzuleiten, um dadurch die Jodmethylbildung zu veranlassen. Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure gelingt für diesen Zweck am besten dadurch, dass man nach A. Bannow [1]) auf rothen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. VII, S. 1498.

Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, mittelst eines Tropftrichters, welcher in den Tubus eingepasst ist, eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht einwirken lässt. Die Entwickelung findet im Anfang ohne Erwärmen statt und wird später durch sehr gelindes Erhitzen unterstützt. Die Mengenverhältnisse zwischen Jod und Phosphor wählt man am besten so, wie sich dieselben aus der Formel PJ_5 berechnen.

Krämer und Grodzki lassen bei dem Versuche die gasförmige Jodwasserstoffsäure durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen etwa 20 ccm fassenden Cylinder eintreten, der 5 ccm des zu untersuchenden Holzgeistes enthält. Der Cylinder ist mittelst Kautschukringes an dem kurzen Schenkel eines T-Stückes von weitem Glasrohre befestigt. Durch denselben Schenkel des T-Stückes, der als Kühlrohr dient, geht auch das gebogene Rohr in den Cylinder. Der lange Schenkel des T-Stückes ist von einem Wassermantel umgeben und erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von Jodwasserstoffgas sich erwärmenden Alkohols.

Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohre versehen, welches die am Schlusse der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, welches sich in dem zum Waschen des Jodmethyls dienenden graduirten Rohre befindet. Das Einleiten des Jodwasserstoffs wird unterbrochen, sobald in der Vorlage sich Spuren von Jodmethyl ansammeln. Der zwischen dem Cylinder und dem Jodwasserstoffentwickelungsapparate eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cylinder von dem T-Stücke abgezogen, die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit in das Messrohr übertragen und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt; hierauf liest man (bei 15° C.) die Menge des Jodmethyls ab. Bei Ausführung dieser Probe ist zu warnen vor zu raschem Einträufeln des Alkohols, zu starkem Erhitzen, sowie auch vor Anwendung feuchten amorphen Phosphors und neuer Gummiverbindungen.

Modification von Bardey und Bordet. Die Missstände, welche den beschriebenen Methoden noch anhaften, die Beeinflussung des stets im Holzgeiste enthaltenen Acetons, sowie die Unvollkommenheit der Umwandlung von Methylalkohol in Jodmethyl bei Gegenwart anderer Flüssigkeiten wollen Bardey und Bordet auf folgende Weise beseitigen.

Der Apparat, in welchem die Bestimmung geschieht, ist dem eben beschriebenen gleich. Die Verfasser wenden 15 g Jodphosphor und gleichzeitig 5 ccm Jodwasserstoffsäure obiger Beschaffenheit an und erhitzen den Kolben einige Minuten im Wasserbade auf 80 bis 90°. Der Apparat wird hierauf so geneigt, dass die im dicht aufgefügten Kühler condensirte Flüssigkeit nach aussen unmittelbar in eine graduirte Röhre abfliesst. Das Destillat wird in der graduirten Röhre mit Wasser behandelt und dann der Ruhe überlassen. Der grösste Theil des Jod-

methyls scheidet sich ab, ein Theil, nach den Verfassern acht Tausendstel, bleiben im Wasser gelöst. Durch einen besonderen Destillationsversuch mit Wasser und Jodmethyl muss ferner die Jodmethylmenge festgestellt werden, welche nach Beendigung des Versuchs in Form von Dampf in dem Apparate bleibt. Bei einem Apparate von 140 ccm Inhalt beträgt diese Menge 0,25 ccm Jodmethyl. Bei Gegenwart von Aceton im Holzgeist bleibt stets ein Theil des Acetons dem Jodmethyl beigemengt, und kann auch durch wiederholtes Waschen mit Wasser nicht beseitigt werden. Durch Vorprüfungen muss man sich hierüber Aufschluss verschaffen.

Verunreinigungen. Nachweisung von Aethylalkohol. Der Nachweis von Aethylalkohol, welcher sich nur selten im Holzgeist findet, gelingt am besten nach dem Vorschlage Berthelot's. Der zu prüfende Methylalkohol wird mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Bei Gegenwart von Aethylalkohol entsteht Aethylen, welches weder durch Wasser noch durch Schwefelsäure absorbirt wird, aber in Berührung mit Brom eine entsprechende Menge Aethylenbromid liefert. Methyläther wird von Wasser und concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Alfred Riche und Ch. Bardy empfehlen zum Nachweis von Aethylalkohol folgende Methode: Der zu prüfende Holzgeist wird mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhitzt. Es entsteht bei Gegenwart von Aethylalkohol Aldehyd, welches in kleinen Mengen zugesetztes Fuchsin intensiv violett färbt; die Färbung wird durch Schwefligsäure nicht zum Verschwinden gebracht, während die Fuchsinfärbung allein durch diese Säure zerstört wird.

Nachweis von Aceton u. s. w. Aeltere, weniger zuverlässige Proben zur Prüfung des Methylalkohols für Färbzwecke bestehen in der Anwendung von Natronlauge, welche sich beim Vermischen mit Methylalkohol um so mehr trübt, je unreiner der Methylalkohol ist; ferner in der Anwendung von concentrirter Schwefelsäure (1 Vol. Methylalkohol, 2 Vol. concentrirte Schwefelsäure), welche mit reinem Alkohol sich nur wenig färbt, während bei Gegenwart namentlich hochsiedender Oele starke Färbungen auftreten.

Quantitative Bestimmung des Acetons. G. Krämer hat in neuester Zeit mit Berücksichtigung der wachsenden Anforderungen an die Reinheit des für die Farbenindustrie bestimmten Methylalkohols eine Methode der quantitativen Bestimmung des Acetons im Methylalkohol mitgetheilt. Dieselbe gründet sich auf die schon von Lieben beobachtete Thatsache, dass reiner Methylalkohol mit Jod in alkalischer Lösung kein Jodoform bildet, wohl aber acetonhaltiger.

Zur Ausführung dieser Methode sind erforderlich: einige graduirte Pipetten, 1 Mischcylinder, 50 ccm fassend, ein tarirtes Uhrglas; an Reagentien: Doppelnormaljodlösung, Doppelnormalnatriumhydroxyd-

lösung und alkoholfreier Aether. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natriumhydroxydlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols, schüttelt um und setzt 5 ccm der Jodlösung unter erneutem Umschütteln hinzu. Das sich ausscheidende Jodoform wird von 10 ccm Aether aufgenommen. Nach einigem Stehen scheidet sich die Aetherschicht (circa 9,5 ccm) oben ab, 5 ccm derselben werden auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Der Verdampfungsrückstand ergiebt nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure das Gewicht des gebildeten Jodoforms, welches auf Aceton in nachstehender Weise zu berechnen ist.

1 Mol. Aceton (= 58) + 6 J (= 127 × 6) geben 1 Jodoform = 394, hiervon hat man $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase. Somit ist das gefundene Gewicht mit $\frac{58 \,.\, 9,5}{394 \,.\, 5}$ (= nahezu 0,28) zu multipliciren, um die in einem Cubikcentimeter des Alkohols enthaltene Menge Aceton zu erfahren. Setzt man das specifische Gewicht des Alkohols ein, so ergiebt eine einfache Rechnung den Procentgehalt an Aceton. Nach dieser Methode hat G. Krämer aus Aethylalkohol, Essigsäure und Propylalkohol kein Jodoform erhalten, wohl aber aus Isopropylalkohol, Aldehyd und den Ketonen mit einer Methylgruppe.

Die ganz vor Kurzem (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. XXI, S. 3366) von Messinger gebrachte Abänderung der Methode, die darauf beruht, dass das überschüssig zugesetzte Jod nach dem Ansäuern mittelst Natriumthiosulfat zurücktitrirt und aus dem verbrauchten Jod die Jodoformmenge bezw. das Aceton bestimmt wird, dürfte kaum eine Verbesserung sein, da sie die jedesmalige Feststellung des Jodtiters der zur Anwendung gelangenden Jodflüssigkeit zur Voraussetzung hat, welche Unbequemlichkeit die alte Methode glücklich vermeidet.

SIEBENTE GRUPPE.

FARBSTOFFE, FÄRBEREI, GERBEREI, LEIM, EXPLOSIV- UND ZÜNDSTOFFE.

INHALT.

XXI.
Farbstoffe und zugehörige Industrien.

I. Unorganische Verbindungen.

A. Rohstoffe und Hülfsrohstoffe[1]).

1) *Aluminiumsalze.* Die Untersuchung und Werthbestimmung des wasserfreien Aluminiumchlorids geschieht durch die Friedel und Crafts'sche Condensationsprobe. Man vergleicht die Menge oder die Güte des mit dem zu untersuchenden Chlorid erhaltenen Reactionsproductes mit dem mittelst einer als gut erkannten Waare gewonnenen. Beide Probeversuche sind unter möglichst gleichen Bedingungen auszuführen. Die Prüfung auf die gewöhnlichen Verunreinigungen oder gar die quantitative Bestimmung von Aluminiumoxyd bezw. -hydroxyd, von Kohle, Kieselsäure u. s. w., Körpern, von denen technische Erzeugnisse nie frei sind, ist dieser Art der Feststellung des Wirkungswerthes gegenüber von geringerem Belang. — Ueber die Untersuchung von Alaun und Aluminiumsulfat siehe das Capitel „Metallsalze".

2) *Ammoniak* und *Ammoniumsalze.* Bezüglich der Prüfung des Ammoniaks auf theerige Bestandtheile (Pyridin, Pyrrol), sowie auf Ammonsulfid, -rhodanid, -chlorid, auf Cyan und andere Verbindungen müssen wir auf Capitel „chemische Grossindustrie" verweisen. — Ammoniumchlorid (Salmiak) soll in Wasser klar löslich sein und sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen. Die quantitative Untersuchung hat den Wassergehalt (durch Trocknen über Schwefelsäure) und den Gehalt an Ammoniak festzustellen (Destillation mit Alkalihydroxyd und Auffangen des Gases in Normalsäure oder mittelst des Knop'schen Azotometers). Näheres siehe im Capitel „Handelsdünger". — Im Ammoniumrhodanat geschieht die Ammoniak-Bestimmung in derselben Weise wie beim Chlorid. — Ammoniumvanadat (NH_4VaO_3) wird aus seiner wässerigen Lösung

[1]) In dieser Abtheilung sind auch diejenigen Verbindungen besprochen, welche nicht sowohl zur unmittelbaren Erzeugung des Farbstoffs dienen, sondern als Hülfsmittel in der Färberei und Druckerei angewendet werden.

durch Salmiak vollständig gefällt (Trennung vom Ammonphosphat) und hinterlässt beim Erhitzen unter Luftzutritt schwarzrothe Vanadinsäure. Die quantitative Bestimmung des Salzes geschieht nach Lindemann [1]) durch Titration mit Eisenammonsulfat. Man löst 7 g des letzteren unter Zusatz von 5 bis 10 ccm Schwefelsäure zu 1 Liter; zu derselben Verdünnung löst man 1 g des Vanadats. Zu 10 bis 15 ccm der letzteren Lösung fügt man von der Eisenlösung so lange hinzu, bis ein Tropfen auf Porcellan mit einem Tropfen einer Auflösung von Kaliumferricyanid (rothem Blutlaugensalz) eine blaue Färbung hervorbringt. 1 ccm der Eisenoxydullösung entspricht 0,00163 Va_2O_5 oder 0,00207 Ammoniumvanadat.

3) *Antimonchlorid* ($SbCl_5$). Die Prüfung der als schwere, schwach gelbe, an der Luft stark salzsaure Dämpfe ausstossende Flüssigkeit in den Handel kommenden Waare kann kaum anders als durch quantitative Bestimmung des Antimons und des Chlors vorgenommen werden.

4) *Arsensäure* findet in jüngster Zeit nur selten Verwendung. Wo sich ihr Gebrauch nicht umgehen lässt, wendet man fast allgemein dreiundsechzigprocentige Säure vom specif. Gew. 1,95 an, welche als wesentliche Verunreinigungen Salpetersäure, Arsenigsäure und Kalk enthält. Ein Gehalt an Salpetersäure wird mit Indigo nachgewiesen; Arsenigsäure bestimmt man titrimetrisch nach dem Neutralisiren mit Soda durch Zehntel-Jodlösung; Calciumverbindungen erkennt man nach dem Uebersättigen der Arsensäure mit Ammoniak an der Bildung eines starken, weissen Niederschlages. Sind die erwähnten Verunreinigungen nicht oder nur in geringer Menge anwesend, so genügt die Feststellung des specifischen Gewichts, aus welchem sich an der Hand einer von R. Nietzki aufgestellten Tabelle der Gehalt an As_2O_5 ergiebt.

Tabelle

über den Gehalt von Arsensäure-Lösungen an As_2O_5 bei 16° C., von R. Nietzki.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As_2O_5 in Proc.	Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As_2O_5 in Proc.
1,761	56,5	2,003	66,5
1,781	57,4	2,071	67,7
1,803	58,3	2,112	68,9
1,826	59,2	2,157	70,2
1,850	60,1	2,205	71,7
1,875	61,1	2,257	72,9
1,903	62,1	2,314	74,3
1,932	63,5	2,364	75,5
1,964	64,2	2,446	77,4
1,997	65,3		

[1]) Wolff, Beizen. Wien 1885. S. 121.

5) *Baryumchlorat* ist von seiner Darstellung her oft durch Baryumchlorid verunreinigt. Die Bestimmung der Chlorsäure wird in gleicher Weise ausgeführt, wie beim Kaliumchlorat (S. 483) angedeutet worden ist.

6) *Bleisalze.* Die Untersuchung des Bleiacetats (Bleizuckers) und des Bleinitrats (Bleisalpeters) wolle man im Cap. „Metallsalze" nachsehen. — Das Bleisuperoxyd, welches meistens aus dem sich im Laufe des Fabrikationsprocesses ergebenden Bleisulfat durch Behandlung mit Natriumhydroxyd und Chlor gewonnen wird, unterliegt einer Untersuchung nur insofern, als der Sauerstoffgehalt titrimetrisch (mit Salzsäure, Kaliumjodid- und Natriumhyposulfitlösung) bestimmt wird. Bei angekaufter Waare ist ebenfalls diese Werthbestimmungsweise die zu empfehlende. Ueber die Art etwaiger Verunreinigungen (Bleisulfat, Bleioxyd) geben leicht ausführbare qualitative Reactionen Aufschluss.

7) *Calciumsalze.* Die Untersuchung des Aetzkalks (Calciumoxyds) und des Kalksteins (Calciumcarbonats) ist in den meisten Fällen nur eine sehr einfache. Ersteren pflegt die Farbentechnik als gut anzusprechen, wenn derselbe mit dem halben Gewicht Wasser zu einem feinen Pulver zerfällt ohne harte Stücke zu hinterlassen und wenn der Eisengehalt ein möglichst geringer ist. Die Ermittelung des Kohlendioxyd-, des Wasser-, des Aluminium-, des Magnesiumgehaltes und ferner die Bestimmung etwaiger Alkaliverbindungen im Aetzkalk sowohl wie im Kalkstein ist in den Capiteln „Chemische Grossindustrie" und „Kalk, Cement u. s. w." ausführlich behandelt worden; wir müssen uns daher mit dem Hinweis auf die Ausführungen in jenen Abschnitten begnügen. — Calciumacetat ist im flüssigen Zustande handelsüblich; man controlirt das specifische Gewicht, prüft qualitativ auf Eisen, Salz- und Schwefelsäure und bestimmt erforderlichenfalls quantitativ die Essigsäure. Das neuerdings auch vorkommende feste Product wird in gleicher Weise untersucht.

8) *Chromsalze.* Die Untersuchung von Chromalaun (Kaliumchromsulfat) und von Chromoxydhydrat (Chromhydroxyd) findet man im Cap. „Metallsalze". — Unter der Bezeichnung Chromacetat[1]) sind mehrere verschieden zusammengesetzte Verbindungen im Gebrauch: neutrales essigsaures Chromoxyd, basisch essigsaures und schwefelsaures-essigsaures Chromoxyd. Sie finden sämmtlich in mehr oder minder ausgedehntem Maasse in der Kattundruckerei Verwendung und kommen in der Regel als Lösungen von 10 bis 16° Bé., neuerdings aber auch in festem Zustande, in den Handel. In Fällen, wo die Controle des specifischen Gewichtes der Waare mittelst Beaumé-Spindel nicht genügt, muss eine Bestimmung des Chrom- und des Essigsäure-, erforderlichenfalls auch des Schwefelsäuregehaltes vorgenommen werden. Die Art der Ausführung dieser Bestimmungen ist im Capitel „Metallsalze" unter Chrom- bezw. Bleiacetat mitgetheilt worden. — Chromwolframat ist in Teigform

[1]) Wolff, Beizen, S. 91.

(mit 60 Proc. Wasser) handelsüblich. Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen einer Probe bei 100° C., sowie eine qualitative Prüfung auf Schwefelsäure, deren Menge bei gut ausgewaschener Waare möglichst gering sein soll, reichen in der Regel für die Werthbestimmung aus. Die Bestimmung der Wolframsäure geschieht durch anhaltendes Erhitzen einer getrockneten Probe mit concentrirter Salzsäure, Auswaschen der hinterbleibenden Wolframsäure mit säurehaltigem Wasser und schliesslich mit Alkohol. Nach dem Trocknen, Glühen und Wägen erfährt man den Wolframsäuregehalt.

9) *Eisen* und *Eisenverbindungen.* Metallisches Eisen, in Form von Drehspänen und kleineren Stücken bildet in der Anilinfabrikation ein wichtiges Reductionsmittel. Der allein in Betracht kommende Reductionswerth wird ohne Rücksicht auf Verunreinigungen des Eisens durch andere Metalle so bestimmt, dass man eine gewogene Menge unter Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure löst und das gebildete Eisenoxydulsulfat mit Chamäleon titrirt. Einzelheiten des Verfahrens s. im Cap. „Metalle". — Eisenchlorür, Eisenvitriol (Eisenoxydulsulfat) und Eisenoxydsulfat (Rouille) sind im Cap. „Metallsalze" besprochen. — Eisensulfür (Schwefeleisen) ist oft durch nicht in Reaction getretene Eisenstücke oder unzersetzten Pyrit verunreinigt. Zur Werthbestimmung genügt es, die Menge Schwefelwasserstoff, welche durch verdünnte Säuren entwickelt wird, zu ermitteln. Eine abgewogene Menge Schwefeleisen wird in einem geeigneten Apparat mit verdünnter reiner Salzsäure versetzt; das sich entwickelnde Gas leitet man in eine Vorlage, welche eine Auflösung von Natriumarsenit in Natriumhydroxyd enthält. Nach beendigter Zersetzung säuert man den Inhalt der Vorlage mit verdünnter Salzsäure an, wodurch Arsensulfür zur Ausfällung gelangt. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln zur Wägung gebracht. — Ferrikaliumcyanid (rothes Blutlaugensalz) findet zur Erzeugung von Turnbull-Blau und wegen seiner oxydirenden Wirkung in alkalischer Lösung beim Aetzdruck (auf Indigo) Anwendung Auf etwaige Verunreinigungen von Kaliumcarbonat, -sulfat und -chlorid prüft man in bekannter Weise. Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumferricyanids reducirt man das Salz mit Ferrosulfat bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, kocht, filtrirt und titrirt das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat mit Chamäleon. — Ferrokaliumcyanid (gelbes Blutlaugensalz) enthält als Substanzen, welche seinen Werth beeinträchtigen, vorzugsweise Kaliumcarbonat, -sulfat und -chlorid. Die Untersuchung der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung geschieht durch Titration mit Kaliumpermanganat.

10) *Jod.* Dasselbe soll sich vollständig in Alkohol und in einer wässerigen Auflösung von Kaliumjodid lösen; beim gelinden Erwärmen muss es ohne Rückstand zu hinterlassen verdampfen. Hinterbleibt ein Rückstand, so ist auf mineralische Beimengungen zu prüfen. Als verunreinigende, flüchtige Verbindungen kann das Jod enthalten Chlorjod

und Jodcyan. Zur Bestimmung des letzteren werden 10 Thle. Jod mit 16 Thln. metallischem Quecksilber unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol bis zur Bindung sämmtlichen Jods zusammengerieben; nach dem Verdunsten des Alkohols wird das grünliche Pulver in einem Cylinderglase mit etwa 1,5 Thln. Wasser angerieben und nach vollständigem Absetzen auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen, bei 50° getrocknet und gewogen. Nach Abzug des verwendeten Quecksilbers ergiebt die Differenz zwischen der gefundenen und der verwendeten Jodmenge das in letzterer enthaltene Jodcyan. — Die Ermittelung des Jodgehaltes wird titrimetrisch mit Zehntel-Normal-Natriumhyposulfit oder mit Arsenigsäure ausgeführt, nachdem man etwa 10 g der zu analysirenden Waare in 20 g Kaliumjodid gelöst und diese Lösung zu 1 Liter verdünnt hat.

11) *Kaliumsalze.* Im Kaliumbichromat geschieht die quantitative Bestimmung der Chromsäuremenge nach der Chamäleon- oder nach der Jodmethode, wie im Cap. „Metallsalze“ angegeben ist. — Im Kaliumcarbonat, welches stets Kaliumchlorid und -sulfat enthält, ermittelt man die Alkalität, s. das Cap. „Chemische Grossindustrie“. — Die Bestimmung des Gehalts an Kaliumchlorat im chlorsauren Kali geschieht dadurch, dass man eine abgewogene Probe mit Salzsäure und einer bestimmten überschüssigen Menge einer Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalt erhitzt und die nicht in Eisenoxydsalz übergeführte Menge der Oxydulsalzlösung titrimetrisch mit Permanganat zurückmisst.

12) *Kupfersalze.* Die technische Untersuchung der gebräuchlichsten Kupferverbindungen (Acetat, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Sulfid) ist im Cap. „Metallsalze“ besprochen worden.

13) *Magnesiumsalze.* Von diesen kommt das Magnesiumchlorid als feste, geschmolzene, stark hygroskopische Masse in den Handel. Verbindungen von Kalium- und Calciumchlorid (bezw. -bromid) sind seiner Verwendung nicht nachtheilig. Eine weitere Untersuchung, die jedoch bei der Billigkeit der Waare wohl kaum gewünscht werden wird, kann nur durch eine Magnesiumbestimmung mittelst Natriumphosphat in bekannter Weise geschehen. — Die Reinheit des Sulfats lässt selten zu wünschen übrig; eine Verfälschung ist seines niedrigen Preises wegen ausgeschlossen. Ein geringer Gehalt an Calcium- und Alkalisulfaten fehlt zwar nie, beeinträchtigt aber die Verwendbarkeit des Sulfats in keiner Weise.

14) *Mangansalze* sind in der Farbentechnik von geringer Bedeutung; eine qualitative Prüfung des Manganacetats, -chlorids und -sulfats, welche für die Erzeugung von Manganbister Verwendung finden, ist zuweilen auf Eisenverbindungen vorzunehmen. Calcium- und Magnesiumsalze pflegen nie vollständig zu fehlen, sind aber für die Verwendung nicht störend. Der Mangangehalt ist in der Weise bestimmbar, dass man eine Probe des Salzes mit einer zehnprocentigen Sodalösung zersetzt, den gebildeten Niederschlag auswäscht, darauf in Normalsalpeter-

säure löst und den Ueberschuss an letzterer mit Normalsodalösung zurücktitrirt. Die analytische Untersuchung des **Braunsteins** (Mangandioxyds) erstreckt sich sowohl bei der als Mineral wie bei der in Form von Weldonschlamm zur Verwendung kommenden Waare auf Ermittelung des „activen Sauerstoffs" und der als Carbonate anwesenden Menge „Basis". Näheres s. im Cap. „Chemische Grossindustrie".

15) *Natriumverbindungen.* Die Verwendung des **Natriumarsenats** (arsensauren Natrons), welches als Handelsproduct eine krystallinische, faserige, wasserlösliche Masse bildet, scheint bei den Reinigungs-(Degummirungs-) Bädern eine immer geringere zu werden. Dasselbe ist zuweilen mit Kochsalz versetzt und enthält nicht selten Natriumarsenit. Zur Werthbestimmung — zur Bestimmung des Natriumarsenatgehaltes — wird die Lösung einer Probe mit Salzsäure versetzt und derselben nach und nach ein Ueberschuss von Mononatriumsulfit hinzugefügt. Nach vollständiger Reduction erwärmt man bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist, fügt Soda bis zur alkalischen Reduction hinzu und titrirt mit Zehntel-Normaljodlösung unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator. Ein Natriumarsenitgehalt lässt sich ohne Weiteres durch Zusatz von Jodlösung erkennen und bestimmen. — **Natriumarsenit** (Na_2HAsO_3) findet zur Belebung der Alizarinfarben und zur Erhöhung ihrer Echtheit nur da noch Anwendung, wo der Gebrauch von Arsenpräparaten nicht gesetzlich untersagt ist. Er kommt als weisses Pulver in den Handel und enthält stets eine wechselnde Menge neutrales Salz (Na_3AsO_3) und zuweilen Kochsalz. Zur Untersuchung löst man das Salz in Wasser, versetzt mit Mononatriumcarbonat ($NaHCO_3$), bringt Stärkekleister hinzu und titrirt mit Jodlösung bis zur violetten Färbung. Ein Kochsalzgehalt kann auf üblichem Wege ermittelt werden. — **Natriumbichromat** s. das entsprechende Kaliumsalz a. v. S. — **Natriumcarbonat** (Soda) ist im Cap. „Chemische Grossindustrie" ausführlich abgehandelt; dasselbe gilt vom **Natriumchlorid** (Kochsalz); Bestimmung der Feuchtigkeit und der wasserunlöslichen Bestandtheile in dem letzteren Salz sind zuweilen anzurathen. — **Natriumborat** (Borax). Die Untersuchung ist auszudehnen auf die Bestimmung der Alkali- und der Borsäuremenge. Zur Ermittelung der ersteren versetzt man eine Probe mit Normalschwefelsäure im Ueberschuss und titrirt letzteren mit Normalalkali zurück. Zur Borsäurebestimmung verfährt man folgendermaassen: Man neutralisirt die Lösung einer Probe mit Salzsäure, fügt so viel Ammonium-Magnesiumchlorid hinzu, dass auf einen Theil Borsäure mindestens zwei Theile Magnesiumchlorid kommen, versetzt darauf mit Ammonhydroxyd und falls hierdurch ein Niederschlag entstehen sollte, mit Ammoniumchlorid und dampft das Ganze in einer Platinschale zur Trockne. Nach vollständigem Eintrocknen erhitzt man vorsichtig zum Rothglühen und behandelt die Masse darauf mit siedendem Wasser. Der hinterbleibende, aus Magnesiumborat und Magnesiumoxyd bestehende Rückstand wird auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser

anhaltend ausgewaschen. Das Filtrat wird nebst dem Waschwasser unter Hinzufügen von Ammoniak neuerdings verdampft, der Eindampfrückstand geglüht und der beim Behandeln mit kochendem Wasser unlösliche Antheil mit dem ersteren Niederschlag vereinigt. Alsdann glüht man beide Rückstände in einem Platintiegel stark und anhaltend bis zur vollständigen Zersetzung geringer Spuren von Magnesiumchlorid. Nach dem Wägen bestimmt man in der Gesammtmenge oder in einem Theil derselben den Gehalt an Magnesiumoxyd, subtrahirt die Menge desselben von dem ersteren Gewicht und findet in der Differenz den Borsäuregehalt. — Natriumbisulfit ($NaH.SO_3$) kommt als gelbliche, stark nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit, deren hauptsächlichste Verunreinigungen neutrales Sulfit und Sulfat sind, in den Handel. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes mit Baryumchlorid, des Sulfitgehaltes mit titrirter Jodlösung, sowie des Gesammtnatriumgehaltes als Natriumsulfat giebt über die Güte der Waare Aufschluss. — Natriumsulfat (Glaubersalz) kann hinreichend genau nach der Krystallform und dem Aussehen bewerthet werden. Ein häufig vorkommender Gehalt an freier Schwefelsäure (Mononatriumsulfat) ist titrimetrisch durch Normalalkali zu bestimmen. — Natriumsulfid (Schwefelnatrium). Enthält dasselbe keine Sulfite oder Hyposulfite, so kann der Gehalt an Na_2S in verdünnter saurer Lösung direct mit Jodlösung bestimmt werden; im anderen Falle muss man, wie beim Eisensulfür (S. 482) beschrieben ist, verfahren. — Natronhydrat (Natriumhydroxyd). Die eingehende Untersuchung und Werthbestimmung wolle man im Cap. „Chemische Grossindustrie“ nachsehen. Der ungefähre Gehalt an NaOH von Lösungen ist aus den in nachstehender Tabelle angegebenen specifischen Gewichten zu ersehen.

Tabelle
über den Gehalt von Natronhydratlösungen an NaOH aus den bei 15° C. ermittelten specifischen Gewichten.

Procent NaHO	Specifisches Gewicht	Procent NaHO	Specifisches Gewicht	Procent NaHO	Specifisches Gewicht
1	1,012	10	1,115	19	1,213
2	1,023	11	1,126	20	1,225
3	1,035	12	1,137	21	1,236
4	1,046	13	1,148	22	1,247
5	1,059	14	1,159	23	1,258
6	1,070	15	1,170	24	1,269
7	1,081	16	1,181	25	1,279
8	1,092	17	1,192	26	1,290
9	1,103	18	1,202	27	1,300

Procent NaHO	Specifisches Gewicht	Procent NaHO	Specifisches Gewicht	Procent NaHO	Specifisches Gewicht
28	1,310	39	1,426	50	1,540
29	1,321	40	1,437	51	1,550
30	1,332	41	1,447	52	1,560
31	1,343	42	1,456	53	1,570
32	1,351	43	1,468	54	1,580
33	1,363	44	1,478	55	1,591
34	1,374	45	1,488	56	1,601
35	1,384	46	1,499	57	1,611
36	1,395	47	1,508	58	1,622
37	1,405	48	1,519	59	1,633
38	1,415	49	1,529	60	1,643

Natriumnitrat (Chilisalpeter). Für die Farbentechnik ist häufig ein Kochsalzgehalt (in bekannter Weise mittelst Silberlösung bestimmbar) nachtheilig. Zur Ermittelung der Salpetersäuremenge bedient man sich des von Lunge construirten Nitrometers, bezüglich dessen Handhabung wir auf die Cap. „Chemische Grossindustrie“ und „Handelsdünger“ verweisen. — Natriumnitrit. Die Handelswaare bildet farblose Krystalle, welche in der Regel 96 bis 98 Proc. $NaNO_2$ enthalten. Zur Werthbestimmung eignet sich die titrimetrische Chamäleonmethode nach Kraft, bei deren Ausführung man in folgender Weise verfährt. Man löst 4 g Kaliumpermanganat in Wasser zu 1 Liter, ebenso 28 g Eisenammonsulfat und stellt auf letztere Lösung die Chamäleonlösung ein. Von dem Nitrit löst man 100 g, welche ein richtiges Durchschnittsmuster der Waare darstellen müssen, zu 1 Liter, verdünnt von dieser Lösung 25 ccm wiederum zu 1 Liter und von letzterer nochmals 50 ccm auf das gleiche Volumen. Man hat alsdann eine Flüssigkeit, welche 0,125 g Nitrit in einem Liter enthält. Dieser wird ein Ueberschuss von Chamäleon (30 bis 40 ccm) hinzugesetzt; darauf lässt man in dünnem Strahl etwa 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) einfliessen; nach halbstündigem Stehen fügt man Eisenlösung hinzu und titrirt einen Ueberschuss an letzterer mit Chamäleon zurück. Da zur Färbung von einem Liter Wasser ungefähr 0,2 ccm Chamäleonlösung nothwendig sind, so wird dieser Betrag in Abzug gebracht. Die sich aus dem verbrauchten Chamäleon ergebende Eisenmenge ist auf Nitrit in dem Verhältniss von 112 : 69 umzurechnen. Die salpetrige Säure kann auch auf folgende Weise bestimmt werden: Man löst 17,3 ($^1/_{10}$ Molecül) reiner, wasserfreier Sulfanilsäure in der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge, verdünnt auf einen Liter und nimmt einen aliquoten Theil, z. B. 100 ccm, zur Titrirung. Zu

dieser Lösung setzt man überschüssige Salzsäure und Eis, und lässt aus einer Bürette, unter fortwährendem Umrühren, von der zu untersuchenden Nitritlösung einfliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier einen blauen Flecken giebt (überschüssige salpetrige Säure). Die Reaction beruht auf der Bildung von Diazobenzolsulfosäure:

$$C_6H_4{}^{SO_3H}_{NH_2} + HNO_2 = C_6H_4{}^{SO_3}_{N}{>}N + 2H_2O.$$

Das Nitrit löst man zweckmässig im Verhältniss von 34,5 g im Liter. Wäre die Waare 100 procentig, so würde man für die oben erwähnte Menge Sulfanilsäure 20 ccm verbrauchen; den Procentgehalt erhält man, indem man 100×20 durch die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter dividirt, von welcher man vorher 0,1 ccm abgezogen hat. Diese Methode giebt recht gute Resultate. Statt der Sulfanilsäure kann man auch eine äquivalente Menge Naphtionsäure, Benzidin oder einer sonstigen aromatischen Amidoverbindung anwenden, deren Diazoderivat nicht zu zersetzlich ist. — Natriumphosphat. Das Salz kommt in verschiedenen Reinheitsgraden im Handel vor. Die beste Art ist fast chemisch rein, nur selten enthält sie Spuren von Gyps. Letzterer findet sich in den geringeren Sorten in steigender Menge. Der Nachweis und die Bestimmung desselben bedarf keiner weiteren Ausführung. Die Ermittelung der Phosphorsäuremenge geschieht am sichersten nach der Molybdänmethode. — Natriumsilicat (Wasserglas) wird in den Handel gebracht entweder in festem Zustande in Form von gelb oder grünlich gefärbten glasartigen Stücken oder als syrupartige Flüssigkeit. Die Untersuchung kann ausgedehnt werden auf die Bestimmung des Wassergehaltes in der flüssigen Waare durch Abdampfen und gelindes Glühen des Rückstandes; die Ermittelung des Alkaligehaltes durch Titration mit Normalsäure und auf die Bestimmung der Kieselsäuremenge nach dem bekannten Gange der Silicatanalyse. — Natriumstannat (Zinnsoda). Auf die Untersuchung Bezügliches findet sich im Cap. „Metallsalze“ dieses Buches.

16) *Phosphorverbindungen.* Der amorphe Phosphor enthält als häufigste Verunreinigung Phosphorig- und Phosphorsäure. Zur Untersuchung wird eine abgewogene Menge auf einem gewogenen Filter mit kaltem Wasser gewaschen; der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Der Gewichtsunterschied, welcher oft auf 15 Proc. steigen kann, giebt den Feuchtigkeitsgehalt und den Gehalt an Phosphorsauerstoffverbindungen an. — Phosphorchloride. Weder bezüglich der fünffach noch der dreifach chlorirten Verbindung findet eine chemische Untersuchung statt. Bei ersterer giebt das Aussehen der Waare, bei letzterer das specif. Gewicht (1,16) und der Siedepunkt (76° C.) hinreichenden Aufschluss über die Reinheit.

17) *Salpetersäure.* Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Schwefelsäure und Salzsäure, auf welche in bekannter Weise zu prüfen ist. Ueber die Stärke der Säure giebt eine Spindelung oder eine acidimetrische Bestimmung mit Normalalkali Auskunft. Weiteres siehe im Capitel

„Chemische Grossindustrie". Um das Nachschlagenmüssen zu vermeiden, theilen wir hier die Kolb'sche Tabelle mit.

Tabelle
über den Gehalt der Salpetersäure an HNO_3 bei 15° C.

Volumgewicht	100 Theile enthalten HNO_3	Volumgewicht	100 Theile enthalten HNO_3	Volumgewicht	100 Theile enthalten NHO_3
1,000	0,2	1,134	22,2	1,298	47,1
1,007	1,5	1,143	23,6	1,309	48,6
1,004	2,6	1,152	24,9	1,321	50,7
1,022	4,0	1,161	26,3	1,334	52,9
1,029	5,1	1,171	27,8	1,346	55,0
1.036	6,3	1,180	29,2	1,359	57,3
1,044	7,6	1,190	30,7	1,372	59,6
1,052	9,0	1,199	32,1	1,384	61,7
1,060	10,2	1,210	33,8	1,398	64,5
1,067	11,4	1,221	35,5	1,412	67,5
1,075	12,7	1,231	37,0	1,426	70,6
1,083	14,0	1,242	38,6	1,440	74,4
1,091	15,3	1,252	40,2	1,454	78,4
1,100	16,8	1,261	41,5	1,470	83,0
1,108	18,0	1,275	43,5	1,485	87,1
1,116	19,4	1,286	45,0	1,501	92,6
1,125	20,8				

18) *Salzsäure.* Bei der Billigkeit dieser Säure wird dieselbe in der Technik selten einer Untersuchung unterworfen. Falls eine solche gewünscht wird, so ist auf folgende häufig vorkommende Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen, über deren Nachweis man das Cap. „Chemische Grossindustrie" zu Rathe ziehen möge: Schwefelsäure, Selenigsäure, Chlor, Arsenchlorür und Eisenverbindungen. Da stark arsenhaltige Salzsäure bei Reductionprocessen zur Bildung des giftigen Arsenwasserstoffs Veranlassung giebt, so könnte bisweilen eine quantitative Arsenbestimmung gewünscht werden. Dieselbe ist am schnellsten so auszuführen, dass man aus 1 Liter der Handelssäure nach erfolgter Verdünnung und Erwärmung sämmtliches Arsen durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak löst, die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft und das hinterbleibende Arsensulfür wägt. Bei hinreichend reiner Salzsäure giebt die nachstehende Tabelle von Kolb Aufschluss über den Gehalt an HCl.

Tabelle
über den Gehalt der Salzsäure an HCl bei 15° C.

Grad Beaumé	Specifisches Gewicht	Procent HCl bei 15°	Grad Beaumé	Specifisches Gewicht	Procent HCl bei 15°
0	1,000	0,1	17	1,134	26,6
1	1,007	1,5	18	1,143	28,4
2	1,014	2,9	19	1,152	30,2
3	1,022	4,5	19,5	1,157	31,2
4	1,029	5,8	20	1,161	32,0
5	1,036	7,3	20,5	1,166	33,0
6	1,044	8,9	21	1,171	33,9
7	1,052	10,4	21,5	1,175	34,7
8	1,060	12,0	22	1,180	35,7
9	1,067	13,4	22,5	1,185	36,8
10	1,075	15,0	23	1,190	37,9
11	1,083	16,5	23,5	1,195	39
12	1,091	18,1	24	1,199	39,8
13	1,100	19,9	24,5	1,205	41,2
14	1,108	21,5	25	1,210	42,4
15	1,116	23,1	25,5	1,212	42,9
16	1,125	24,8			

19) *Schwefelsäure.* Die gewöhnliche oder englische Schwefelsäure des Handels spindelt fast immer 66° Bé., was einem specif. Gew. von 1,83 bis 1,84 entspricht. Als Verunreinigungen, welche für den Fabrikbetrieb von erheblicherem Belang sind, kommen vor: Bleisulfat, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Arsens; seltener sind Schwefligsäure und Salzsäure. — Bleisulfat scheidet sich beim Versetzen der Säure mit Wasser und Alkohol ab; Verbindungen des Arsens geben sich beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag von Arsensulfiden oder mittelst des Marsh'schen Apparates zu erkennen; auch Salpeter- und Salpetrigsäure prüft man mit Ferrosulfat, mit Diphenylamin (Blaufärbung) oder mit Brucin (Rothfärbung) bezw. mit Kaliumjodidstärkepapier; auf Schwefligsäure mit sehr verdünnter Jodlösung (Entfärbung), auf Salzsäure mit Silbernitrat. Die Gehaltsermittelung der Schwefelsäure an H_2SO_4 geschieht entweder aräometrisch mittelst Beaumé-spindel oder Fleischer's Densimeter oder genauer titrimetrisch mittelst Normalalkali. Die Ausführung der Bestimmung und die dabei anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln findet man in dem Cap. „Chemische Grossindustrie", wo auch die Kolb'sche Gehaltstabelle ausführlich mit-

getheilt ist. — Die rauchende Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure) kommt mit einem Gehalt von 30, 45 und 60 bis 70 Proc. Anhydrid (SO_3) in den Handel. Als Verunreinigungen finden sich dieselben, welche die gewöhnliche Schwefelsäure enthält, eine grobe Verfälschung ist zuweilen ein beträchtlicher Glaubersalzgehalt.

20) *Zinkverbindungen.* Zinkstaub ist mit Zinkoxyd und geringen Mengen von Blei, Cadmium und Arsen verunreinigt. Für die Farbentechnik sowohl als Reductionsmittel wie auch als Anstrichfarbe ist nur der Gehalt an metallischem Zink von Werth, dessen quantitative Bestimmung nach der Methode von Drewsen [1]) auszuführen ist. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass das fein zertheilte metallische Zink eine Lösung von Chromsäure ohne Wasserstoffentwickelung zu Chromoxyd reducirt [$2\,CrO_3 + 3\,H_2 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O$]. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man bereitet zwei Lösungen, eine von reinem geschmolzenem Kaliumbichromat (40 g in 1 Liter), die zweite von reinem krystallisirtem Eisenvitriol (200 g im Liter); letztere muss mit Schwefelsäure stark angesäuert werden, um eine allzu schnelle Oxydation zu verhüten. Hat man das Verhältniss der zwei Lösungen zu einander ermittelt, wobei man sich des Ferrikaliumcyanids als Indicator bedient, so setzt man zu dem in einem Becherglase abgewogenen Zinkstaub (1 g) 100 ccm der Bichromatlösung, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, rührt fleissig um, versetzt nochmals mit 10 ccm Schwefelsäure und lässt unter stetem Umrühren etwa $^1/_4$ Stunde einwirken. Wenn man sich überzeugt hat, dass sich Alles bis auf einen stets zurückbleibenden geringen Rückstand gelöst hat, fügt man aus einer Bürette so viel Eisenlösung hinzu, bis mit einem Tropfen Kaliumferricyanid eine deutlich blaue Färbung eintritt; darauf titrirt man bis zum Verschwinden derselben mit Kaliumbichromat zurück. Man zieht nun von den verbrauchten Cubikcentimetern der letzteren Lösung diejenigen ab, welche der angewendeten Eisenvitriollösung entsprechen und multiplicirt das in den übrigen Cubikcentimetern enthaltene Bichromat mit dem Coëfficienten 0,66113, wodurch man das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink erfährt. Die im Handel vorkommenden Zinkstaubsorten sind sehr verschieden; sie enthalten 50 bis 98 Proc. metallisches Zink. — Zinkchlorid. Für die Werthbestimmung ist die Ermittelung des Gehaltes an Wasser und an unlöslichen Bestandtheilen, bei der flüssigen Handelswaare die Controle des specifischen Gewichtes ausreichend. Eine Gehaltstabelle von Krainer findet sich im Cap. „Metallsalze“. — Zinkvitriol (Zinksulfat) ist ebenfalls im Cap. „Metallsalze“ beschrieben worden.

21) *Zinnverbindungen.* Zinn. Im technisch reinen Zustande können geringe Mengen von Kupfer, Blei, Antimon, oft auch Spuren von Arsen und Wismuth vorhanden sein. Diese Metalle thun jedoch der

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1880, S. 50.

Verwendbarkeit des Zinns keinen Abbruch; sein Werth wird vielmehr nur nach dem Reductionsvermögen bemessen, welches durch Ueberführung des Metalls in Zinnchlorür und Titration des letzteren mit Zehntel-Normaljodlösung bestimmt wird. — Zinnchlorid. Ueber die Güte dieser Flüssigkeit giebt eine specifische Gewichtsbestimmung hinreichenden Aufschluss. Aus nachstehender Tabelle ist der den specifischen Gewichten entsprechende Gehalt an $SnCl_4$ zu ersehen. Wegen einer eingehenderen Untersuchung wolle man das Cap. „Metallsalze" zu Rathe ziehen.

Tabelle
über den Gehalt von Zinnchloridlösungen an $SnCl_4$ bei 15° C., von Gerlach.

Specifisches Gewicht	Procent $SnCl_4$	Specifisches Gewicht	Procent $SnCl_4$	Specifisches Gewicht	Procent $SnCl_4$
1,012	1,5	1,195	22,5	1,426	42
1,024	3	1,210	24	1,447	43,5
1,036	4,5	1,227	25,5	1,468	45
1,048	6	1,242	27	1,491	46,5
1,059	7,5	1,259	28,5	1,514	48
1,072	9	1,275	30	1,538	49,5
1,084	10,5	1,293	31,5	1,563	51
1,097	12	1,310	33	1,587	52,5
1,110	13,5	1,329	34,5	1,614	54
1,123	15	1,347	36	1,641	55,5
1,137	16,5	1,366	37,5	1,669	57
1,151	18	1,386	39	1,698	58,5
1,165	19,5	1,406	40,5	1,727	60
1,180	21				

Zinnchlorür. Der allein in Betracht kommende Reductionswerth dieses Salzes wird durch Titration mittelst Zehntel-Jodlösung bestimmt; bei älterer Waare ist auf die mehr oder minder vollkommene Wasserlöslichkeit Rücksicht zu nehmen. Die nähere Untersuchung sowie eine Gehaltstabelle der flüssigen Handelswaare findet man im Cap. „Metallsalze" angegeben.

B. Farbstoffe.

Allgemeines. Die nachstehend beschriebenen Farbstoffe werden im Baumwoll- und im Tapetendruck, sowie als Anstrichfarben in mehr oder minder ausgedehntem Maassstabe verwendet. Neben ihrer Unter-

suchung auf chemischem Wege unterliegt die Mehrzahl derselben in der Praxis Prüfungsmethoden auf mechanischem Wege hinsichtlich ihrer Stärke, des Deckvermögens, der Reinheit der Nüance, der Lichtbeständigkeit u. s. f. Die Untersuchung der letzteren Art besteht vielfach nur in der Vergleichung mit einem als Norm geltenden Muster (Type) und wird vornehmlich durch Vornahme eines Probedruckes oder durch Verdünnung mit einem indifferenten Körper vorgenommen.

α) Probedrucken. 25 bis 100 g des zu untersuchenden Farbstoffs werden gemischt mit 25 g Zinkweisspaste (500 g im Liter), 15 g Wasser, 15 g Glycerin, 15 g Gummilösung (1000 g im Liter), 150 g Eieralbuminlösung (1000 g im Liter) und 3 ccm Olivenöl. Diese Substanzen werden gut gemischt, gesiebt, um etwa vorhandene Körner zu entfernen, und auf Baumwollstoff gedruckt; darauf werden die Stoffe eine Stunde gedämpft und schliesslich gewaschen.

β) Die Verdünnung mit einem indifferenten Körper nimmt man meistens in der Weise vor, dass man einen Theil Farbstoff mit 5 bis 10 Thln. chemisch reinem Bleiweiss, Zinkoxyd, gefälltem Baryumsulfat u. a. auf einer Marmorplatte mit Leinöl innig verreibt und den so erzielten Farbenton mit dem aus dem Type auf gleichem Wege erhaltenen vergleicht. Diese Methode ist schnell ausführbar und für viele Zwecke der Technik ausreichend.

Ausser diesen beiden Untersuchungsweisen sind in der Technik je nach dem Zwecke der Verwendung der betreffenden Farbstoffe verschiedene Methoden im Gebrauch, auf welche wir bei den einzelnen Stoffen hinweisen werden.

1) *Argentin* bildet ein aus metallischem Zinn bestehendes, silberglänzendes Pulver, dessen Werth sich nach seiner Feinheit und durch diese bedingt nach seiner Deckkraft richtet; auch der durch Pressen oder Glätten des mit demselben bestrichenen Papiers erzeugte Glanz bestimmt den Preis der Waare. Hieraus ergiebt sich die vorzunehmende Prüfung ohne Weiteres.

2) *Berlinerblau (Turnbulls-, Stahl-, Miloriblau, Eisencyanürcyanid).* Das Berlinerblau, welches je nach der Darstellungsweise unter den verschiedensten Namen handelsüblich ist, bildet einen der wichtigsten Farbstoffe. Die Untersuchungsmethoden, welche bei der Fabrikation des Blaus üblich sind, werden, so wenige es ihrer giebt, von den Fabrikanten möglichst geheim gehalten und entziehen sich der Kenntniss Nichteingeweihter.

Die im Handel als chemisch rein bezeichnete Waare enthält in der Regel keine mineralischen Zusätze; doch findet sich in allen Sorten ein Wassergehalt, welcher bis auf 24 Proc. steigen kann, und ein geringer Gehalt an Kaliumsulfat und zuweilen an Zucker. Die Reinheit und Tiefe der Nüance, sowie der durch das sogenannte „Feuern“ erzielte Glanz bedingt den Preis des Products. Eine chemische Untersuchung

ist nur von geringem Werth; meistens führt das Abreiben gleicher Gewichtsmengen der zu untersuchenden Probe und des Types mit gleichen Theilen Bleiweiss und die Vergleichung der so erhaltenen Farben schneller zum Ziele, und ist für den Consumenten maassgebender als die langwierige Untersuchung auf chemisch-analytischem Wege. — Die wasserlöslichen Blaue prüft man hinsichtlich ihrer Güte und ihres Farbreichthums, indem man sie auf Schwerspath oder Kaolin niederschlägt und die Nüance mit einem in gleicher Weise hergestellten Type vergleicht. — Bei in Teigform handelsüblichen Blausorten ist eine Wasserbestimmung sowie eine Prüfung auf Zusätze von Blanc fixe, Kaolin und gefällter Thonerde (Aluminiumhydroxyd) anzurathen; auch ist eine Prüfung mit Lackmuspapier vorzunehmen, da sich häufig unvollständig ausgewaschene Blaue (mit stark saurer Reaction) vorfinden, welche für viele Zwecke der Technik nicht verwendbar sind. — Geringere Waaren (Mineralblau u. a.) können Zusätze von Baryum- und Calciumsulfat, von Kreide, Kaolin, Blei- und Zinkweiss, von Stärke u. s. w. enthalten. Gewöhnlich erkennt man die Art derartiger Beimengungen schon aus dem äusseren Verhalten, dem Bruch, der Deckkraft; zuverlässiger jedoch durch eine qualitative bezw. quantitative Analyse, zu deren Vornahme man zuvörderst das Blau mit Alkalihydroxyd zerstört.

3) *Bleisulfat.* Dasselbe bildet ein Nebenproduct bei der Darstellung des Aluminiumacetats aus Bleizucker und Aluminiumsulfat und fällt in der Kattundruckerei in grossen Mengen ab. Es wird meistens pastenförmig in den Handel gebracht und ist seiner Billigkeit wegen Verfälschungen kaum unterworfen. Denkbar wäre ein Zusatz von feingemahlenem Gyps, von Schwerspath oder von Blanc fixe. Hat man sich von der Abwesenheit dieser Verbindungen durch einige qualitative Reactionen überzeugt, so bestimmt man den Gehalt an $PbSO_4$ durch sorgfältiges Auswaschen einer Probe (etwa 500 g) mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit destillirtem Wasser (zur Entfernung stets anhaftenden Aluminiumacetats), durch Trocknen und Wägen des Rückstandes.

4) *Bleiweiss.* Die zur Controle des Betriebes angewendeten analytischen Verfahren sind den Referenten nicht bekannt, weshalb sie sich auf Mittheilung der Untersuchung des Erzeugnisses beschränken müssen. Als Verfälschungen, welche übrigens sehr selten sind, können dem Bleiweiss hinzugesetzt sein Baryumsulfat (in Form von fein gemahlenem Schwerspath oder von Blanc fixe), Gyps, Kreide und Bleisulfat. Der Nachweis dieser Verbindungen ist durch einige qualitative Reactionen unschwer zu erbringen. Man löst eine Probe in Salzsäure, prüft die klare Lösung auf Schwefelsäure (Gyps, Bleisulfat), fällt aus einem anderen Theil das Blei mittelst Schwefelwasserstoff und untersucht das Filtrat nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit Ammonhydroxyd auf Calciumphosphat (Knochenasche); bei Abwesenheit dieses Zusatzes ist mit Ammonoxalat auf Calcium zu prüfen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Körper hat nach dem gewöhnlichen Gange der

Analyse zu geschehen; in den meisten Fällen wird die Bestimmung des Glühverlustes (Wasser, Kohlendioxyd), des Kohlendioxyd- sowie des Bleigehaltes ausreichend sein, sofern keine in Säuren unlösliche Verbindungen zugegen sind.

5) *Bronzefarben.* Diese glänzenden, je nach ihrer Nüance aus wechselnden Mengen Kupfer und Zinn oder aus einigen anderen Legirungen bestehenden Metallpulver werden nicht auf ihre chemische Zusammensetzung, sondern ausschliesslich auf ihr Feuer (Brillanz), ihre Feinheit und ihre Deckkraft untersucht. Die in jüngster Zeit in den Handel gebrachten mit Theerfarben „geschönten" Bronzen geben sich als solche bei der Behandlung mit Alkohol zu erkennen.

6) *Cadmiumgelb* (Jaune brillant, Cadmiumsulfid). Dasselbe hat vor dem Bleichromat den Vorzug, dass es von Schwefelwasserstoff nicht verändert wird; es kann aber seines theuren Preises wegen nur für feinere Gewebe und für Zwecke der Malerei Verwendung finden. Die Untersuchung hat sich auf den Nachweis von Chrom zu erstrecken, weil ein geringer Zusatz von Blei- bezw. Zinkchromat an dem physikalischen Verhalten nicht zu erkennen ist. Durch Beimengungen von weissen Körpern (Blei- und Zinkweiss) wird der Glanz des Cadmiumgelbs so erheblich vermindert, dass sich dieselben dem Anblick leicht verrathen. Reellität der Bezugsquelle bietet gewöhnlich hinreichende Garantie für die Güte der Waare.

7) *Chromgelb*, *Chromorange* (Bleichromat). Das Bleichromat bildet, weil es sich in den mannigfachsten Nüancen vom dunklen Orange bis zum hellsten Schwefelgelb herstellen lässt, ohne seine äusseren Eigenschaften zu ändern oder an seiner Deckkraft einzubüssen, einen der wichtigsten mineralischen Farbstoffe. In der Zeugdruckerei, in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation findet dasselbe ebenso umfangreiche Verwendung, wie zur Herstellung der in so beträchtlichen Mengen verbrauchten grünen Farben, der sogenannten Chromgrüne.

Als Zusätze finden sich in den Chromgelben des Handels stets Bleisulfat und sehr häufig Bleiweiss; weil aber diese beiden Verbindungen die Güte und den Werth der Farbe nicht verringern, sondern je nach ihrer Menge nur die Nüance derselben ändern, so pflegt man im Handel ein Chromgelb, welches einen dieser Zusätze oder beide gleichzeitig enthält, trotzdem als „chemisch-rein" zu bezeichnen. Geringeren Sorten können mehr oder minder beträchtliche Mengen von Schwerspath, Gyps, Thon etc. beigemengt sein.

Kocht man zur Untersuchung das Pulver mit Salzsäure und Alkohol und verdünnt nach der Zersetzung mit kochendem Wasser, so bleiben Schwerspath und Thon vollständig, Bleisulfat und Gyps nur dann zurück, wenn sie in ziemlich grosser Menge vorhanden sind; dieselben können in bekannter Weise getrennt werden.

In der Lösung weist man nach Ausfällung des Chromoxyds durch Ammonhydroxyd Schwefelsäure durch Baryumchlorid, Kalk nach

der Neutralisation mit Ammonhydroxyd durch Ammonoxalat nach. Zur Bestimmung des Bleis und des Chroms kocht man das Pulver mit Salzsäure und Alkohol bis zur vollständigen Zersetzung, verdünnt nach dem Erkalten mit starkem Alkohol, filtrirt das ausgeschiedene Bleichlorid (bezw. Bleisulfat) durch ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol aus und wägt nach dem Trocknen bei 120°. Aus dem Filtrat fällt man durch Ammonhydroxyd (in möglichst geringem Ueberschuss) und etwas Ammonhydrosulfid das Chrom als Chromhydroxyd, welches gut ausgewaschen, getrocknet und durch starkes Glühen in Chromoxyd verwandelt wird. Ist das Filtrat violet gefärbt, so gewinnt man die kleine gelöst gebliebene Menge des Chroms durch längeres Kochen oder durch Abdampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

Gewöhnlich ist nur die Bestimmung der Chromsäure von Wichtigkeit, welche sich leicht und gut maassanalytisch ausführen lässt. Man erhitzt etwa 0,3 g mit Salzsäure in einem kleinen Kölbchen zum Kochen, leitet das sich entwickelnde Chlor ($2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 6\,Cl$) in eine Jodkaliumlösung und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch eine Lösung von Natriumhyposulfit von bekanntem Gehalt.

Handelt es sich darum, in dem Chromroth die Menge des basischen Bleioxyds zu ermitteln, so behandelt man die Probe mit Essigsäure, durch welche das Bleioxyd unter Zurücklassung von normalem Bleichromat gelöst wird, wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 120° C. oder bestimmt im Filtrat die durch Essigsäure in Lösung gebrachte Bleimenge.

Eine grosse Anzahl der im Handel vorkommenden grünen Farben besteht aus einer Mischung von Chromgelb mit blauen Farben, Berliner Blau, seltener Ultramarin. Die Natur eines solchen Gemisches giebt sich meist durch das Verhalten desselben gegen Säuren und Alkalien zu erkennen. Das Gemenge von Chromgelb mit Berliner Blau bleibt bei der Behandlung mit kalter Salzsäure unverändert, färbt sich beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau, und beim Uebergiessen mit Kaliumhydroxyd schon in der Kälte gelb oder roth. Das Gemenge von Chromgelb und Ultramarin wird mit Salzsäure behandelt schwarz, entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff, wird aber von Kaliumhydroxyd nicht verändert.

Für die Technik ist in der Regel die mechanische Prüfungsweise auf Farb- und Deckkraft (durch Verdünnen einer Probe mit der zehnfachen Menge Bleiweiss und inniges Verreiben in Oel) hinreichend aufschlussgebend über den Werth und Preis sowohl der Chromgelbe wie auch der Chromgrüne.

8) *Chromoxydgrün* (Guignet-Grün). Das Chromoxydgrün (ein wasserhaltiges Chromoxyd) wurde früher in der Druckerei in grossem Maassstabe angewendet. Heute beschränkt sich seine Verwendung auf

einige wenige Zwecke, bei denen das absolute Freisein von Anilin (Anilingrün) oder Gift (Blei- oder Zinkchromat mit Berliner Blau oder Ultramarin) erfordert wird (Banknotendruck).

In den Handel kommt dasselbe entweder als Pulver oder in Teigform. Für Zwecke der Zeugdruckerei ist der Feinheitsgrad von Wichtigkeit. Derselbe lässt sich am einfachsten durch Herstellung eines Probedruckes und Vergleichung mit einem Type controliren. Von Gemischen anderer grüner Farben ist das Chromoxydgrün leicht durch seine Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren zu unterscheiden.

9) *Kienruss.* Die Untersuchung erstreckt sich allein auf die Feinheit und auf die Tiefe des Farbentons. Ein Zusatz von Knochen- und Steinkohlenschwärze, von Rebschwarz u. s. w. giebt sich durch das specifische Gewicht und durch die Menge der beim Verbrennen hinterbleibenden Asche zu erkennen.

10) *Mennige.* Mennige stellt ein gelblichrothes Pulver dar und enthält oft Ziegelmehl und Röthel (Eisenoxyd). Sie wird durch Salpetersäure braun gefärbt (Bildung von PbO_2), durch Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in Bleichlorid verwandelt; Natriumhydroxyd verändert sie nur langsam. Beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr wird Blei reducirt. Ein gutes Lösungsmittel für Mennige ist ein Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, von welchem reine Mennige unter Entweichen von Kohlendioxyd leicht und vollständig aufgenommen wird. Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w., bleiben zurück und können ihrer Natur und Menge nach leicht bestimmt werden. Ein Gehalt an Kupferoxyd und Eisenoxyd, welche die Anwendung der Mennige für technische Zwecke beeinträchtigen, wird durch Behandlung derselben mit verdünnter Schwefelsäure ermittelt; auf Zusatz von Ammonhydroxyd färbt sich bei Anwesenheit von Kupfer die Flüssigkeit blau, während Eisen als Eisenhydroxyd gefällt wird. Zur quantitativen Untersuchung der Mennige bestimmt man diejenige Menge Sauerstoff, welche die Mennige mehr enthält als das Bleioxyd, und zwar entweder durch einfaches Glühen im bedeckten Tiegel, wobei sich die Mennige in Bleioxyd verwandelt (gute Sorten verlieren beim Glühen 2,4 bis 2,6 Proc. Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 Proc.) oder genauer auf maassanalytischem Wege. Man kocht etwa 0,5 g in einem kleinen Kölbchen mit Salzsäure, leitet das sich entwickelnde Chlor ($Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2$) in eine Jodkaliumlösung und titrirt die Menge des ausgeschiedenen Jods mit einer Lösung von Natriumhyposulfit von bekanntem Gehalt. Die erhaltenen Resultate sind selbstverständlich nur von Werth, wenn die Mennige rein oder ihr Bleigehalt bekannt ist. Zur Bestimmung des letzteren löst man die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol. Das Filtrat kann zweckmässig zur Bestimmung des Kupfer- und Eisengehaltes benutzt werden.

Nach F. Lux[1]) lässt sich in folgender Weise eine rasche und genügend genaue Werthbestimmung der Mennige ausführen.

2,07 g der zu untersuchenden Substanz werden in einer ungefähr 300 ccm fassenden Porcellanschale mit einer nicht zu geringen Menge (20 bis 30 ccm) verdünnter Salpetersäure übergossen und unter Umrühren gelinde erwärmt: nach einigen Minuten ist die Mennige in sich lösendes Bleioxyd und ungelöstes Bleisuperoxyd zerlegt. Man setzt nun 50 ccm einer Fünftel-Normaloxalsäurelösung (12,6 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ im Liter) hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Bleisuperoxyd wird sofort zerlegt und gelöst, nach der Gleichung:

$$PbO_2 + C_2H_2O_4 = PbO + 2CO_2 + H_2O.$$

Man erkennt schon jetzt an der Beschaffenheit der Flüssigkeit in gewissem Grade die Beschaffenheit der Mennige. Schwerspath, schwefelsaures Blei, Thon, Sand, Eisenoxyd und grössere Mengen Gyps werden sich durch Trübung, bezw. Absetzen zu erkennen geben, während reine Mennige eine völlig klare farblose Lösung giebt.

Man erhält die Flüssigkeit im Sieden und bestimmt, unbekümmert darum, ob dieselbe klar oder getrübt ist, mit Fünftel-Normalchamäleonlösung, welche genau auf die Oxalsäurelösung eingestellt ist, die überschüssige Oxalsäure. Die Anzahl gebrauchter Cubikcentimeter Chamäleonlösung werden von 50 abgezogen; die Differenz ergiebt in Procenten das als Superoxyd vorhandene Blei.

Da theoretisch nicht mehr als 30,21 Proc. Blei als Superoxyd vorhanden sein können, man aber mindestens 19,79 ccm Oxalsäure zu viel genommen hat, setzt man sofort 5 bis 10 ccm Chamäleon auf einmal zu, die Entfärbung tritt sofort ein, eben so bei weiterem Zusatz. Würde man das Chamäleon selbst von Anfang an tropfenweise zusetzen, so wäre die Entfärbung langsamer. Dasselbe oxydirt nämlich in salpetersaurer Lösung die Oxalsäure langsamer als in schwefelsaurer. Gegen Ende ist die Entfärbung ebenfalls langsamer. Man sieht die Reaction als beendet an, wenn die durch zwei Tropfen Chamäleonlösung bewirkte Rothfärbung innerhalb einer halben Minute nicht völlig verschwunden ist. Man entfärbt sodann die Flüssigkeit durch einen Tropfen Oxalsäure, versetzt mit Ammoniak fast bis zur Neutralisation, dann mit Ammonoder Natriumacetat in genügender Menge, und titrirt in bekannter Weise mit Chromatlösung, welche im Liter 14,761 g $K_2Cr_2O_7$ enthält. Die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter giebt in Procenten den Gesammtbleigehalt. Wird von diesem das als Superoxyd vorhandene Blei abgezogen, so bleibt die als Oxyd vorhandene Bleimenge, und es lässt sich nun leicht die Zusammensetzung der Mennige berechnen.

Die Bestimmung des Bleisuperoxyds wird durch keine der etwa vorhandenen Verunreinigungen beeinträchtigt, diejenige des Gesammt-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, XIX (1880), S. 153.

bleigehalts ebenfalls nicht, ausser bei Anwesenheit von Baryumcarbonat (Witherit), welches allerdings wohl nur selten vorkommen dürfte.

Nach Lux weichen die Mennigesorten des Handels häufig bedeutend von der theoretischen Zusammensetzung Pb_3O_4 ab, indem der PbO-Gehalt meist ein grösserer ist.

11) *Ocker.* Der Ocker stellt das fein gemahlene und geschlämmte, aus Eisenoxyd, Silicaten, Eisenoxydsilicaten, Thon und anderen erdigen (zum Theil auch organischen) Beimengungen bestehende Mineral dar und findet im Tapeten- und Zeugdruck verbreitete Anwendung. Sein Werth richtet sich nach dem Grade der Feinheit und der Reinheit der Nüance. Einige Sorten werden durch gelindes Glühen der natürlichen hergestellt; andere werden durch Beimischungen von Bleigelb (Bleichromat) oder Bleioxysulfiden „geschönt".

Ausser der mechanischen Prüfung auf Feinheit und Deckkraft hat die Untersuchung nur auf den Nachweis von Blei und Chrom, bei Ocker, welche in der Tapetenfabrikation verwendet werden sollen, auch auf Arsen Rücksicht zu nehmen. Letzteres findet sich häufiger, als man nach dem natürlichen Vorkommen des Ockers annehmen sollte.

12) *Schweinfurter Grün.* Dieser Farbstoff wird wegen seiner Lichtechtheit und seines schönen Farbentons noch in sehr beträchtlicher Menge fabricirt, wenngleich seine Verwendung für Zwecke der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, sowie in der Zeugdruckerei durch neuere Gesetze im Deutschen Reich und auch in anderen Staaten untersagt ist. Derselbe stellt eine Verbindung von Kupferarsenit-Kupferacetat dar.

Die Einzelheiten der Herstellung sind Geheimniss weniger Fabriken, weshalb sich auch die während des Betriebes vorzunehmenden analytischen Proben weiterer Kenntniss entziehen. Der Nachweis der Reinheit der Verbindung (Abwesenheit von Schwerspath, Blei- oder Zinkgelb, Bleisulfat u. s. w.) ist aus dem äusseren Verhalten im Vergleich mit einer als chemisch rein erkannten Waare ebenso leicht zu erbringen, wie durch die chemische Probe mittelst Ammonhydroxyd, in welchem sich reines Schweinfurter Grün mit blauer Farbe löst ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Man schliesse nicht aus der helleren Nüance, welche eine Waare einer anderen, reinen gegenüber zeigt, auf einen etwaigen verfälschenden Zusatz, denn der Farbenton reiner Grüne ist je nach der Fabrikationsweise ein sehr verschiedener und häufig nur durch den Grad der Feinheit (Grösse der Krystalle) bedingt. Die Art der Beimengung und ihre quantitative Bestimmung hat nach dem bekannten Gange der Analyse zu erfolgen. Die Ammoniakprobe zusammen mit einer Prüfung im Marsh'schen Apparat lässt selbst noch Spuren des Farbstoffs auf Geweben, Tapeten u. s. w. unschwer erkennen.

13) *Schwerspath.* Mit diesem Namen wird das natürlich vorkommende, fein gemahlene Baryumsulfat bezeichnet. Eine Verfälschung

desselben kommt bei der Billigkeit der Waare fast nie vor. Ein geringer Gehalt an Gyps, welcher die Verwendbarkeit des Spaths beeinträchtigen kann, ist wohl seltener einem absichtlichen Hinzufügen seitens des Grubenbesitzers zuzuschreiben als dem zufälligen Vorkommen als Gangart. Der Werth des Schwerspaths wird bedingt durch die Feinheit der Mahlung und durch die Weisse.

Bei dem künstlich (aus Witherit, Baryumcarbonat) dargestellten Baryumsulfat, dem Blanc permanent, Blanc fixe, welches in Teigform handelsüblich ist (20 Proc. Wasser), würde zwar ein in betrügerischer Absicht vorgenommener Zusatz von Gyps oder Thon lohnend sein, allein wegen der leichten Nachweisbarkeit dieser Substanzen (Gyps mit Säuren, Thon durch Glühen mit Soda auf Kohle, Betupfen mit Kobaltnitrat) ist auch eine derartige Fälschung äusserst selten.

14) *Ultramarin.* Rohstoff. 1) Thon wird einer mechanischen und einer chemischen Untersuchung unterworfen. Erstere erstreckt sich auf Feststellung des Feinheitsgrades (durch Schlämmung), des specifischen Gewichtes und des Schwindungsvermögens, während die letztere den Kieselsäure- und den Thonerdegehalt, bezw. das Verhältniss der nicht gebundenen Kieselsäure zu der chemisch gebundenen zu ermitteln hat. Ueber die Ausführung dieser Analysen ist das Cap. „Thon“ einzusehen. 2) Kieselsäure, welche entweder in Form von Quarzsand oder von Infusorienerde zur Verwendung gelangt, soll gut geschlämmt, frei von lehmigen Bestandtheilen und von Eisenverbindungen sein. 3) Schwefel ist, wo derselbe in Form von Rohschwefel verwendet wird, auf erdige Beimengungen zu prüfen (Veraschung). 4) Soda findet als Ammoniaksoda meistentheils in der Form von „schwerer“, calcinirter Soda (fälschlich „Alkali“ genannt) Anwendung. Wo man diese Art nicht schon aus dem specifischen Gewicht, durch blosses Abwägen in der Hand erkennt, hat man das Schwindungsvermögen durch starkes Glühen in einem Platintiegel festzustellen.

Betrieb. Bei der Beaufsichtigung des Glühprocesses der innig gemischten und gemahlenen Rohstoffe sind chemisch-analytische Reactionen bis jetzt nicht in Gebrauch, obwohl die Vornahme gasanalytischer Untersuchungen anzurathen wäre; Temperaturbestimmungen pflegen ebenfalls selten vorgenommen zu werden. Vielmehr ist die Leitung des Brennens Sache der Erfahrung. Während des Mahlens der Rohblaue sind Proben zu ziehen, um aus ihrer Nüance und Deckkraft die Dauer des Mahlens und Schlämmens zu bestimmen.

Erzeugniss. *Eintheilung.* Man unterscheidet die verschiedenen Ultramarinfabrikate 1) nach ihren Farbenschattirungen: in solche a) mit reinblauem Feuer; b) mit rothem Feuer; c) mit grünblauem Feuer; 2) nach ihrem Kieselsäuregehalt in a) kieselarme Ultramarine, von hellem, rein blauem Farbenton, durch Alaunlösung leicht zersetzlich; b) kieselreiche (alaunbeständige) Ultramarine, von röthlichem

Farbenton, durch verdünnte Alaunlösung und sauer reagirende Salze nicht zersetzbar.

Beimengungen. Als solche kommen im Ultramarin von mineralischen Substanzen Baryumsulfat, Gyps u. s. w., von organischen Glycerin und Syrup vor. Glycerin macht sich beim Erhitzen durch den Acroleïngeruch bemerkbar; Zucker lässt sich im wässerigen Auszuge nachweisen.

Verhalten gegen Reagentien. Salzsäure zerstört den Farbstoff unter Schwefelwasserstoffentwickelung; Natriumhydroxyd bewirkt keine Veränderung. Durch Alaunlösung werden die rein blauen und grünlichen Ultramarine zerstört.

Reinheit der Nüance. Diese wird durch Vergleichen ermittelt. Man breitet auf einem Bogen weissen Papiers von der einen Probe aus, bringt eine Messerspitze voll der anderen Sorte in die Mitte and drückt das Ganze mit einer Glasscheibe platt. Kann man bei sehr ähnlichen Mustern zu keinem Urtheil gelangen, so wird der Versuch im umgekehrten Sinne wiederholt.

Farbenreichthum. Dieser hängt von der Natur des Ultramarins, von der Tiefe der Färbung und namentlich von dem Feinheitsgrade des Kornes ab. Man mischt zur Ermittelung des Farbreichthums eine gewogene Menge Ultramarin mit einem indifferenten weissen Körper (Thon, Bleiweiss) und untersucht, wie gross die Menge des Zusatzes sein darf, um auf eine bestimmte hellblaue Nüance zu kommen.

Feinheit. Diese ist für die Anwendbarkeit im Zeugdruck von grosser Wichtigkeit. Gröbere Pulver setzen sich leichter in der Druckfarbe ab und greifen die Raclen der Druckmaschinen heftiger an. Gröbere Massen lassen sich durch Reiben zwischen den Fingerspitzen wahrnehmen. Mischt man eine gewisse Menge Ultramarin mit Wasser in einem Cylinder und lässt nach tüchtigem Umschütteln ruhig stehen, so ist um so mehr Zeit erforderlich, bis ein Bodensatz entsteht und die Flüssigkeit sich klärt, je feiner das angewendete Ultramarin ist.

Druckproben und Haltbarkeit. Am sichersten erhält man Aufschlüsse über die Verwendbarkeit, indem man Druckproben vornimmt. Bei diesem Versuche kann gleichzeitig die Haltbarkeit der Farbe ermittelt werden. Es giebt Ultramarinsorten, welche namentlich im Sommer mit Eiweisslösung gemischt rasche Zersetzung erleiden, indem unter Schwefelwasserstoffentwickelung eine dickliche Masse entsteht, welche für weitere Verwendung zum Druck untauglich ist.

Alaunbeständigkeit. Hierzu wird eine gewogene Menge (0,05 g) Ultramarin in einem Reagenscylinder mit einem gemessenen Volumen kalter, gesättigter Alaunlösung öfter geschüttelt. Aus der Zeitdauer, welche zur Zerstörung der Farbe nothwendig ist, wird auf ihre Güte geschlossen.

15) *Zinkweiss.* Reines Zinkweiss löst sich ohne Rückstand in verdünnten Säuren (Salzsäure, Essigsäure) auf; ein etwa hinterbleibender Rest zeigt eine Beimischung von Schwerspath, Gyps oder Thon an, deren

Menge sich leicht durch Wägung ermitteln lässt; bei Anwesenheit von Gyps geschieht die Bestimmung desselben durch Fällung mittelst Ammonoxalat in essigsaurer Lösung. Zuweilen kommen im Handel mit Bleiweiss versetzte Zinkweisssorten vor; auch diese Fälschung ist mittelst Ammonsulfid leicht nachweisbar. Mechanische Prüfung auf Feinheit, Deckkraft und Weisse sollte nie unterlassen werden.

16) *Zinnober.* Der natürliche Zinnober sowohl wie die künstlich hergestellte Schwefelquecksilberverbindung stellen ein feines, scharlachrothes Pulver dar, welches weder von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, noch von Alkalien gelöst wird; Zersetzung erleidet es nur durch Königswasser. Beim Erhitzen an der Luft muss sich reiner Zinnober vollständig verflüchtigen. Durch diese Probe geben sich etwaige Beimengungen von Eisenoxyd, Mennige, Bleichromat zu erkennen, Zusätze, welche sich übrigens sehr selten vorfinden. Nicht häufiger als diese sind Beimischungen von Arsen- und Antimonsulfid, welche entweder hinzugeschlämmt worden sind oder von eigenthümlichen Fabrikationsmethoden herrühren, welche bezwecken, dem Zinnober eine bestimmte Farbennüance oder grösseres Feuer zu geben.

Doch hat man in neuester Zeit die Herstellungsmethoden des Zinnobers derart verbessert, dass man im Stande ist, auch ohne Zuhülfenahme dieser Handhabungen vollständig giftfreie Quecksilbersulfide in den verschiedensten Farbenschattirungen darzustellen.

Was den Nachweis von Arsen- und Antimonsulfid anlangt, so giebt sich ersterer zu erkennen, wenn man eine Probe mit Ammonhydroxyd erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Ein etwa entstehender gelber Niederschlag zeigt Arsen an; zur Bestätigung löst man den Niederschlag in Königswasser, übersättigt mit Ammonhydroxyd und fügt Magnesiamischung hinzu; bei Gegenwart von Arsensäure erhält man — bei kleineren Mengen erst nach einiger Zeit — einen weissen krystallinischen Niederschlag. Antimonsulfid wird nachgewiesen, indem man den Zinnober mit Salzsäure kocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff einleitet. Ein orangerrother, in Ammonsulfid löslicher Niederschlag zeigt Antimon an.

II. Organische Verbindungen.

A. Rohstoffe und Hülfsrohstoffe.

α) Aus der Fettreihe stammende Verbindungen.

1) *Aethylalkohol* (Weingeist)[1]. Die Untersuchung des in der Technik zur Verwendung gelangenden Alkohols geschieht fast aus-

[1]) Ausführlicheres s. im Cap. „Spiritus“.

schliesslich durch Spindelung (Alkoholometer), weil sich verfälschende Zusätze überhaupt nicht und sonstige die Verwendbarkeit des Weingeistes beeinträchtigende Substanzen (höhere Homologe desselben, Fuselöle) nur äusserst selten in erheblicher Menge vorfinden.

Der Gehalt wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter) oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben. Die letztere Art ist die gebräuchlichere.

Nachstehende Tabelle von Tralles giebt das Volumgewicht und den Gehalt in Volumprocenten eines wässerigen Alkohols bei 15,5° C.

Tabelle I.

Volum-Procent Alkohol	Specifisches Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Specifisches Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Specifisches Gewicht	Volum-Procent Alkohol	Specifisches Gewicht
1	9976	26	9689	51	9315	.76	8739
2	9961	27	9679	52	9295	77	8712
3	9947	28	9668	53	9255	78	8685
4	9933	29	9657	54	9254	79	8658
5	9919	30	9646	55	9234	80	8631
6	9906	31	9634	56	9213	81	8603
7	9893	32	9622	57	9192	82	8575
8	9881	33	9609	58	9170	83	8547
9	9869	34	9596	59	9148	84	8518
10	9857	35	9583	60	9126	85	8488
11	9845	36	9570	61	9104	86	8458
12	9834	37	9559	62	9082	87	8428
13	9823	38	9541	63	9059	88	8397
14	9812	39	9526	64	9036	89	8365
15	9802	40	9510	65	9013	90	8332
16	9791	41	9494	66	8989	91	8299
17	9781	42	9478	67	8965	92	8265
18	9771	43	9461	68	8941	93	8230
19	9761	44	9444	69	8917	94	8194
20	9751	45	9427	70	8892	95	8157
21	9741	46	9409	71	8867	96	8118
22	9731	47	9391	72	8842	97	8077
23	9720	48	9373	73	8817	98	8034
24	9710	49	9354	74	8791	99	7988
25	9700	50	9335	75	8765	100	7939

Zur Gehaltsbestimmung eines Alkohols in Gewichtsprocenten dient die folgende Tabelle von Fownes.

Tabelle II.

Gewichtsprocent Alkohol	Specifisches Gewicht (15,5° C.)	Gewichtsprocent Alkohol	Specifisches Gewicht (15,5° C.)	Gewichtsprocent Alkohol	Specifisches Gewicht (15,5° C.)	Gewichtsprocent Alkohol	Specifisches Gewicht (15,5° C.)
1	0,9991	26	0,9638	51	0,9160	76	0,8581
2	0,9981	27	0,9623	52	0,9135	77	0,8557
3	0,9965	28	0,9609	53	0,9113	78	0,8533
4	0,9947	29	0,9593	54	0,9090	79	0,8508
5	0,9930	30	0,9578	55	0,9069	80	0,8483
6	0,9898	31	0,9560	56	0,9047	81	0,8459
7	0,9884	32	0,9544	57	0,9025	82	0,8434
8	0,9869	33	0,9528	58	0,9001	83	0,8408
9	0,9855	34	0,9511	59	0,8979	84	0,8382
10	0,9841	35	0,9490	60	0,8956	85	0,8357
11	0,9828	36	0,9470	61	0,8932	86	0,8331
12	0,9815	37	0,9452	62	0,8908	87	0,8305
13	0,9802	38	0,9434	63	0,8886	88	0,8279
14	0,9799	39	0,9416	64	0,8863	89	0,8254
15	0,9778	40	0,9396	65	0,8840	90	0,8228
16	0,9766	41	0,9376	66	0,8816	91	0,8199
17	0,9753	42	0,9356	67	0,8793	92	0,8172
18	0,9741	43	0,9335	68	0,8769	93	0,8145
19	0,9728	44	0,9314	69	0,8745	94	0,8118
20	0,9716	45	0,9292	70	0,8721	95	0,8089
21	0,9704	46	0,9270	71	0,8696	96	0,8061
22	0,9691	47	0,9249	72	0,8672	97	0,8031
23	0,9678	48	0,9228	73	0,8649	98	0,8001
24	0,9665	49	0,9206	74	0,8625	99	0,7969
25	0,9652	50	0,9184	75	0,8603	100	0,7938

2) *Methylalkohol.* Die Gehaltsermittelung nach den Methoden von Krell[1]) und von Krämer und Grodzky[2]), sowie die Untersuchung auf Aceton in der von Krämer[3]) vorgeschlagenen Weise ist im Cap. „Essig" mitgetheilt worden.

---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 1310.
2) Ibid. VII, 1492.
3) Ibid. XIII, 1002.

3) *Glycerin*[1]. Die Untersuchung hat Rücksicht zu nehmen auf eine nicht selten vorkommende Verfälschung mit Zucker, Dextrin oder Gummi; ein Versatz mit Calciumchloridlösung, schwefelsaurer Magnesia, Chlormagnesium und Chlorzink giebt sich aus der Aschenmenge, sowie bei Prüfung des Glycerins mit Ammonoxalat oder Silbernitrat zu erkennen. Die beiden letzten Reagentien dürfen nur schwache Trübungen erzeugen; ein unverbrennbarer Rückstand darf bei der Einäscherung nicht hinterbleiben. Die Prüfung auf Zucker geschieht mit Fehling'scher Lösung oder dadurch, dass man das Glycerin mit Chloroform schüttelt, wobei sich der etwaige Zuckergehalt krystallinisch abscheidet. Auch giebt das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch reines Glycerin nur unbedeutend gebräunt werden darf, über den Zusatz von Zucker u. s. w. Aufschluss. Bleiessig soll in verdünnten Glycerinlösungen keine Fällung hervorrufen (organische Säuren u. s. w.).

4) *Chlormethyl.* Das in comprimirtem Zustande in den Handel gelangende Chlormethyl besitzt zuweilen einen stechenden methylaminartigen Geruch, welchen es beim Durchströmen durch concentrirte Schwefelsäure verliert. Spuren von freier Salzsäure werden beim Hindurchstreichen durch Natronlauge entfernt.

5) *Jodmethyl.* Die Bestimmung des specif. Gewichtes (2,2) und des Siedepunktes (44°) reicht für die Werthbestimmung aus. Schwefelverbindungen verrathen sich durch einen unangenehmen, senfölartigen Geruch. Wird Jodmethyl beim Hinzufügen einer Spur Jod nicht gebräunt, so ist dasselbe phosphorhaltig.

6) *Bromäthyl.* Verunreinigungen von Bromal- und Bromoform werden durch den Siedepunkt, welcher bei 38,8° C. liegen soll, erkannt. Das specif. Gewicht der reinen Verbindung soll 1,47 betragen.

7) *Jodäthyl.* Bestimmung des specif. Gewichts (1,975 bei 0°) und des Siedepunkts (72°) sind für die Untersuchung ausreichend.

8) *Essigsäure.* Die Untersuchung der in der Technik zur Verwendung gelangenden Essigsäuren ist in einem besonderen Cap. „Essig" dieses Werkes abgehandelt worden, auf welches hiermit verwiesen sei.

9) *Oxalsäure.* Die Oxalsäure des Handels besitzt einen hohen Grad von Reinheit. Geringe Mengen von Kalium-, Natrium- oder Calciumsalz geben sich bei der Einäscherung zu erkennen. Die Gehaltsermittelung geschieht durch Titration mit Normalalkali oder mit Chamäleon.

10) *Weinsäure* und *Weinsäureersatz.* Die Form der grossen farblosen Krystalle, in denen diese Säure gewöhnlich in den Handel kommt, schliesst das Vorhandensein beträchtlicher Verunreinigungen aus. Geringe Mengen Natrium- und Calciumsulfat werden nach bekannten Methoden nachgewiesen und bestimmt. — Von geringerer Reinheit pflegt

[1]) Lauber's Handbuch des Zeugdrucks II, 87.

das Antimonkaliumsalz der Weinsäure, der Brechweinstein, zu sein; Oxalsäure und Natriumsulfat sind nicht seltene Beimengungen. Zum Nachweis der ersteren fällt man aus der Brechweinsteinlösung das Antimon mittelst Schwefelwasserstoff, versetzt das Filtrat mit Essigsäure und Calciumsulfatlösung und erkennt an einem etwa entstehenden Niederschlag die Gegenwart von Oxalsäure. Den Antimonoxydgehalt ermittelt man in der Weise, dass man die Lösung des Brechweinsteins mit etwas Natriumbicarbonat (Mononatriumcarbonat) versetzt und dann mit Normaljodlösung titrirt, ähnlich der Arsenigsäure; Stärkekleister dient als Indicator. — Das in neuester Zeit als Ersatz für Brechweinstein in den Handel gebrachte Oxalsäureantimonoxydkali prüft man dadurch, dass man Antimon mit Schwefelwasserstoff fällt und in dem von überschüssigem Schwefelwasserstoff durch Eindampfen vollständig befreiten Filtrat die Oxalsäure mit Permanganat titrirt. Der Antimongehalt ist wie beim Brechweinstein bestimmbar nach vorhergegangener Abscheidung als Sulfid, darauf folgendem Lösen in Salzsäure und Versetzen mit Mononatriumcarbonat.

11) *Citronensäure* ist auf einen Gehalt an Weinsäure und Oxalsäure zu prüfen. Dieselben geben sich bei Zusatz von Kalkwasser zu erkennen, wodurch reine Citronensäure in der Kälte nicht fällbar ist. Auch durch Hinzufügen einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat lässt sich an dem Ausscheiden von Weinstein die Anwesenheit von Weinsäure feststellen.

12) *Tannin.* Die ausgebreitete Anwendung, welche das Tannin in der Färberei und Druckerei findet, ist auf die Eigenschaft gegründet, die meisten Metallsalze zu fällen und mit deren Oxyden unlösliche Tannate zu bilden; gleichzeitig mit dem Metalloxyd gelangen beigemischte Anilinfarbstoffe zur Abscheidung. Die Tannine des Handels sind vielfachen Verfälschungen ausgesetzt. Nach T. Maben's Untersuchungen [1]) findet sich in Handelssorten deutschen und englischen Ursprungs ein Gerbsäuregehalt schwankend zwischen 54 und 89 Proc. Einäscherung lässt mineralische Beimengungen erkennen; die Aschenmenge des reinen technischen Tannins muss weniger als 3 Proc., der Feuchtigkeitsgehalt weniger als 9 Proc. betragen. Zusätze von Dextrin, Stärke, Milchzucker u. s. w. geben sich durch die mehr oder minder klare Löslichkeit in Wasser wie in einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Alkohol und Aether zu erkennen. Reines Tannin löst sich klar in sechsundneunzigprocentigem Alkohol und zeigt beim Versetzen dieser Lösung mit dem halben Volumen Aether keine flockige Abscheidungen.

Die Ermittelung des Gerbsäuregehalts lässt sich nach den Methoden von Hager, Hammer u. A. ausführen; dieselben sind in den Capiteln „Leder" und „Leim" ausführlich abgehandelt. Für die Farbentechnik ist die Becker'sche Methode empfehlenswerth, welche die Fällbarkeit

---

[1]) Lauber's Handbuch des Zeugdrucks. S. 79.

einiger Anilinfarbstoffe benutzt und zweckmässig in folgender Weise ausgeführt wird: a) Man löst 5 g Methylviolett B extra der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu 1 Liter und filtrirt die Lösung in eine gut verschliessbare Flasche; b) 10 g reinstes, gut getrocknetes Tannin (T. levissimum I[a] von Schering) werden zu einem Liter gelöst, und c) in gleicher Weise 10 g der zu untersuchenden Waare. Darauf verdünnt man 50 ccm der Farbstofflösung mit 450 ccm Wasser, erwärmt auf 50° C. und lässt aus einer Bürette so lange von der reinen Tanninlösung hinzufliessen, bis sämmtlicher Farbstoff gefällt und ein farbloses Filtrat erhalten ist. In derselben Weise verfährt man mit dem zu prüfenden Tannin und berechnet aus den in beiden Versuchen verbrauchten Cubikcentimetern Tanninlösung den Procentgehalt der Probe.

Ch. Collin und L. Benoist[1]) bestimmen das Tannin oder tanninhaltige Substanzen mittelst Gelatine. Dazu sind folgende Lösungen nöthig. 1) Normaltannin, bestehend aus einer Lösung von 5 g ganz reinem Tannin in 1 Liter Wasser, zur Haltbarkeit desselben setzt man, ehe man auf ein Liter verdünnt, 0,5 ccm einer zehnprocentigen Quecksilberjodidlösung (Quecksilberjodid gelöst im gleichen Gewicht Jodkalium) zu. 2) Gelatinelösung. Man löst 5 g Gelatine im Liter Wasser, erhitzt zum Sieden und klärt durch Eiweiss. Nach dem Erkalten setzt man 0,5 ccm Quecksilberjodidlösung und ganz wenig Natronhydrat zu. 3) Calciumacetatlösung. 50 g Calciumacetat werden in 1 Liter Wasser gelöst und durch 0,5 ccm Quecksilberjodidlösung haltbar gemacht. 4) Einprocentige Lösung von Methylenblau. 5) Vierprocentige Lösung von Nickolsonblau. 6) Einprocentige Lösung von Schwarzblau NBI. Das Methylenblau wird bei Bestimmung von gefärbtem Tannin, die anderen werden bei Extractbestimmung gebraucht. Der Gang der Analyse ist wie folgt. Man stellt das Verhältniss zwischen Tanninlösung und Gelatinelösung fest. Zu diesem Zwecke giebt man in ein Reagenzglas von 3 cm Durchmesser, das bei 60 cm mit einer Marke versehen ist, 1 ccm Gelatinelösung, 2 Tropfen ($^1/_{10}$ ccm) Methylenblau, 5 ccm Calciumacetat und füllt nun bis zur Marke mit etwa 80° warmen Wassers auf. Dann lässt man unter häufigem Schütteln aus einer graduirten Röhre so lange Normaltannin zufliessen, bis die Lösung entfärbt, bezw. die Gelatine gefällt ist. Auf die gleiche Weise verfährt man mit dem zu untersuchenden Tannin; aus dem Verhältniss der verbrauchten Mengen ergiebt sich der Procentgehalt.

Endlich kann man auch, und dieses Verfahren ist nach Ansicht des Referenten vielleicht das einfachste und beste, eine Probebeizung oder einen Probedruck des zu untersuchenden Tannins vergleichsweise mit einem Typ vornehmen.

13) *Türkischrothöl* findet in jüngster Zeit bei Färbeprocessen mannigfache Anwendung. Die Prüfung hat sich zu erstrecken auf die

---

[1]) Chemical News 1888, Bd. 57.

Controle des specifischen Gewichts mit Beaumé-Spindel, da Oele mit sehr verschiedenem Wassergehalt in den Handel gebracht werden; auf Feststellung des Verhaltens zu Lackmuspapier: es sind saure und neutrale Oele gebräuchlich; auf Wasserlöslichkeit: stark milchige Lösungen deuten auf eine unvollkommene Umwandlung des Ricinusöles; auf Ermittelung des Fettsäuregehalts. Letztere geschieht dadurch, dass man eine abgewogene Menge der Waare in Wasser löst, der Lösung in einem graduirten Cylinder verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und das Raummaass der abgeschiedenen, sich an der Oberfläche ansammelnden Fettsäuren misst. Man kann dem Gemisch der freien Oelsäuren eine gewogene Menge vorher getrockneten Wachses hinzufügen und erhitzen bis zur Schmelzung desselben, wobei sämmtliche Fettsäure vom Wachs aufgenommen wird. Nach dem Erkalten trocknet man den abgehobenen Kuchen in einem Exsiccator, wägt und subtrahirt von dem Gesammtgewicht die Menge des angewendeten Wachses; der Rest ergiebt den Fettsäuregehalt. Der Alkaligehalt des Türkischrothöles lässt sich durch Titration mit Normalsäure bestimmen.

β) Aus der aromatischen Reihe stammende Verbindungen.

1. *Theer.* Die Untersuchung desselben besteht im Wesentlichen in der Ausführung von verschiedenen Destillationen, welche man nach vorhergegangener Abscheidung des Wassers vornimmt.

Zusammensetzung [1]). Im Steinkohlentheer sind bis jetzt folgende Bestandtheile nachgewiesen worden, deren Menge je nach der Art der zur Darstellung verwendeten Steinkohle und nach der bei der Destillation vorherrschenden Temperatur wechselt [2]).

a. *Kohlenwasserstoffe.* 1) Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von CH_4 bis $C_{27}H_{56}$; 2) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe von C_2H_4 bis C_7H_{14}; 3) Additionsproducte der Benzolreihe C_6H_{12}, C_7H_{14}, C_8H_{16}; 4) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe von C_2H_2 bis $C_{16}H_{28}$; 5) Nonon C_9H_{14}; 6) Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe C_6H_6 bis $C_{10}H_{16}$; 7) Styrol C_8H_8; 8) Naphtalin $C_{10}H_8$, seine Hydrüre, Methyl- und Dimethylnaphtalin; 9) Acenaphten $C_{12}H_{10}$ und seine Hydrüre; 10) Diphenyl $C_{12}H_{10}$; 11) Fluoren $C_{13}H_{10}$; 12) Anthracen $C_{14}H_{10}$ und Hydrüre desselben; 13) Methyl- und Dimethylanthracen; 14) Phenanthren $C_{14}H_{10}$; 15) Fluoranthen $C_{15}H_{10}$; 16) Pyren $C_{16}H_{10}$; 17) Chrysen $C_{18}H_{12}$; 18) Reten $C_{18}H_{18}$; 19) Picen $C_{22}H_{14}$; 20) Benzerythren $C_{24}H_{18}$; 21) Bitumen.

b. *Sauerstoffhaltige Verbindungen.* 1) Wasser; 2) Essigsäure; 3) Phenol; 4) Kreosole (drei isomere); 5) Xylenole (vier isomere); 6) Naphtol; 7) Phenole des Anthracens und Phenanthrens; Cumaron; Benzoësäure.

c. *Schwefelhaltige Verbindungen.* 1) Schwefelwasserstoff; 2) Schwefelammonium; 3) Rhodanammonium; 4) Schwefligsäure; 5) Schwefelkohlenstoff; 6) Kohlenoxysulfid; 7) Mercaptane; 8) Thiophen und Homologe.

---

[1]) Lunge, Steinkohlentheerdestillation.

[2]) Je höher die angewendete Temperatur, desto grösser die Menge der gasförmigen und festen, desto kleiner die Ausbeute der flüchtigen Bestandtheile.

d. *Stickstoffhaltige Körper.* Basisch: 1) Ammoniak; 2) Methyl- und Aethylamin; 3) Cespitin $C_5H_{13}N$; 4) Anilin (und wohl auch Toluidin); 5) Pyridin und seine Homologen C_5H_5N bis $C_{12}H_{19}N$; 6) Leucolin und seine Homologen C_9H_7N bis $C_{11}H_{11}N$; 7) Acridin $C_{12}H_9N$. — Nicht basisch: 1) Pyrrol C_4H_5N; 2) Cyanmethyl- und Isonitrile; 3) Carbazol $C_{12}H_9N$; 4) Phenylnaphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N$.

e. *Freier Kohlenstoff.*

Untersuchung. *Abscheidung des Wassers.* Eine bestimmte Menge Theer wird längere Zeit der Ruhe überlassen; hierbei scheidet sich das vorhandene Ammoniakwasser zum grössten Theil an der Oberfläche ab; es kann dann entfernt und gemessen oder gewogen werden. Der Ammoniakgehalt lässt sich nöthigenfalls titrimetrisch bestimmen.

Destillation. 20 bis 25 kg Theer werden in einem zweckdienlichen Gefässe der Destillation unterworfen. Man kann dies in einer stehenden, schmiedeeisernen, cylindrischen Retorte von etwa 0,6 m Höhe und 0,38 bis 0,4 m Durchmesser, die in einen Ofen eingesetzt wird und mit einem eisernen Deckel verschliessbar ist, vornehmen. Für Abzug der Dämpfe ist seitlich (oder im Deckel) ein eisernes Rohr eingesetzt, welches mit einem Kühlrohr in Verbindung steht. Schlangenkühler sind zu verwerfen, weil sie sich schwer reinigen lassen. Nachdem der Theer eingefüllt ist, wird der Deckel aufgesetzt, die Fugen werden mit Thon verstrichen und das Anheizen kann beginnen. Man unterhält ein schwaches Feuer. Es destillirt zunächst Wasser mit Kohlenwasserstoffen (Vorlauf) über. So lange noch Wasser vorhanden ist, muss das Heizen äusserst vorsichtig geleitet werden, weil durch zu starke Erhitzung Uebersteigen eintritt. Sobald sämmtliches Wasser überdestillirt ist, wird die Vorlage gewechselt, um die leichten Oele (leichter als Wasser) gesondert zu sammeln. Von Zeit zu Zeit wird das Destillat auf sein specifisches Gewicht untersucht, d. h. man lässt eine Probe in Wasser fallen und beobachtet, ob die Oele auf der Oberfläche schwimmen oder untersinken. Tritt das letztere ein, so wird abermals die Vorlage gewechselt; es destilliren jetzt die schweren Oele. Wenn die Destillationsproducte beim Erkalten eine butterartige Consistenz annehmen, so darf nicht mehr gekühlt werden, weil sich die Abzugsröhren verstopfen könnten; gegen das Ende der Destillation soll das Abzugsrohr sogar ziemlich warm sein, was bei richtiger Leitung der Operation ohne künstliche Wärmezufuhr eintritt. Falls durch zu geringes Erhitzen die Destillation träge wird, das Abzugsrohr erkaltet und in Folge dessen sich feste Kohlenwasserstoffe in ihm absetzen, muss der Kühler mit warmem Wasser gespeist werden. Die in der Kälte butterartig erstarrenden Producte sind wieder getrennt zu sammeln. Je nach Umständen treibt man die Destillation so weit, bis der Retortenrückstand in weiches Pech, hartes Pech oder Coke umgewandelt ist. Er wird dann gewogen.

Es ist anzurathen, den Verlauf der Destillation mit Hülfe eines Thermometers zu überwachen und (nach Lunge's Angabe) folgende

Destillationsproducte getrennt aufzufangen: 1) Vorlauf bis 105° oder 110°; 2) Leichtöl bis 210°; 3) Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°; 4) schweres Oel (Grünöl) bis 270°; 5) Anthracenöl über 270°. — In einigen Fabriken trennt man Vorlauf und Leichtöl nicht; man erhält in diesem Falle nur die folgenden vier Destillate: Leichtöl bis 170°, Mittelöl bis 230°, Schweröl bis 270° und Anthracenöl.

Prüfung der Destillationsproducte [1]). Aus einer Glasretorte oder einem Fractionirkolben destillirt man 100 ccm des Vorlaufs und fängt das Destillat bis 140° und das zwischen 140° und 170° Uebergehende getrennt auf. Dabei verfahre man so, dass man, sobald die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe entfernt und das im Kühlrohr befindliche Oel ablaufen lässt, bevor man die Vorlage wechselt. Man habe z. B. aus 100 ccm Vorlauf erhalten 68 ccm bis 140° und 18,5 ccm von 140 bis 170° Uebergehendes; der Rest von 13,5 ccm ist als Schweröl in Rechnung zu stellen.

Das erste Destillat (68 ccm) wird in gleicher Weise rectificirt und das bis 100° Destillirte aufgefangen; es betrage 24 ccm. Diese Menge giebt nach Multiplication mit 2 die Menge des zu erwartenden fünfzigprocentigen Benzols [2]) an; in dem vorausgesetzten Falle 48 Liter aus 100 Litern.

Vermindert man die Menge des zuerst erhaltenen Destillates (68 ccm) um die des eben gefundenen fünfzigprocentigen Benzols (48 ccm), so erhält man das zum Carburiren und Kautschuklösen dienende Volumen von bester Naphta (68 — 48 = 20 ccm); subtrahirt man dagegen von dem Gesammtdestillat der ersten Rectification (86,5 ccm) 15 Proc. für Reinigungs- und Destillationsverlust [3]), ferner die zu erwartende Menge fünfzigprocentigen Benzols, sowie die der besten Naphta, so ergiebt der Rest die Menge Brennnaphta, welche aus 100 Theilen des Vorlaufs zu erhoffen ist (86,5 — 15 — 68 = 3,5 Proc.).

Vor Ausführung jeder Rectification unterwirft man die Oele einer chemischen Reinigung, welche darin besteht, dass man dieselben zuerst mit 5 Proc. ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und nach erfolgter Trennung von letzterer mit 2 Proc. Natriumhydroxydlösung von 40° Bé. tüchtig durchschüttelt und zuletzt mit Wasser wäscht. Durch diese Operation werden die das Benzol verunreinigenden Bestandtheile (Brandharze, Olefine, Phenole, Naphtaline u. s. f.) entfernt.

Die Prüfung schwerer flüchtiger Oele, z. B. des Leichtöls, wird mit etwas grösseren Mengen (200 bis 300 ccm) in ganz ähnlicher Weise ausgeführt; man destillirt bis 180° und unterwirft das erhaltene Destillat denselben Operationen und Berechnungsregeln, welche soeben für den Vorlauf entwickelt worden sind.

[1]) Nach Lunge, Steinkohlentheerdestillation, S. 275.

[2]) Fünfzigprocentiges Benzol heisst ein Benzol, von welchem von 100 Theilen 50 Theile, neunzigprocentiges, von dem 90 Theile bis 100° überdestilliren.

[3]) Ein Verlust von 15 Proc. ist als Maximum anzusehen; bei sorgfältiger Arbeit pflegt man nicht über 10 Proc. zu verlieren.

Schema der Steinkohlentheerdestillation (nach Lunge).

1. **Entwässerung.** a) durch Stehenlassen,
   b) während des Anheizens.
2. **Destillation.**
   - I. Fraction bis 170° Leichtöl (Vorlauf).
     - 1. Product bis 110°, chemisch gewaschen mit Dampf destillirt, giebt a) —— **90proc. Benzol**
       - b) Schwaches Benzol geht zu I. 2.
     - 2. Product bis 140°, behandelt wie 1., giebt a) —— **90proc. Benzol**
       - b) —— **50proc. Benzol**
       - c) Mittelfraction wird wieder destillirt;
       - d) —— **Auflösungsnaphta**
     - 3. Product bis 170°, behandelt wie 1. und 2., giebt **Auflösungsnaphta**
       - a) —— **Auflösungsnaphta**
       - b) —— **Brennnaphta**
       - c) Rückstand in der Blase geht zu II.
   - II. Fraction bis 230° (Mittelöl), gewaschen mit Natronlauge, giebt:
     - 1. Oel, destillirt, giebt:
       - a) Destillat bis 170°, geht zu I. 3.
       - b) Destillat bis 230° —— **Naphtalin**
       - c) Rückstand, geht zu III.
     - 2. Lauge, zersetzt mit Kohlendioxyd, giebt:
       - a) Wässerige Lösung von Natriumcarbonat.
       - b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt, giebt
         - α) **Carbolsäure**
         - β) Abfallöle, gehen zu II. zurück.
   - III. Fraction von 230 bis 270°; Schweröl (so lange sich nichts Festes ausscheidet, kann auf Carbolsäure und Naphtalin verarbeitet werden) gewöhnlich nur verwendet als —— **Kreosotöl zum Imprägniren**
     - zuweilen geschieden in a) —— **Kreosotöl zum Imprägniren**
     - b) —— **Schmieröl**
   - IV. Fraction Anthracenöl. Wird filtrirt und kalt gepresst, giebt
     - 1. Oele, werden destillirt und geben
       - a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV. 2.
       - b) flüssiges Destillat, geht zu III. b) oder wird von Neuem destillirt
       - c) Rückstand Pech, Coke.
     - 2. Rückstand, wird heiss gepresst und giebt
       - a) Oele, behandelt wie IV. 1.
       - b) Rohanthracen, wird mit Naphta gewaschen und giebt
         - α) —— **Anthracen**
         - β) Lösung, wird destillirt und giebt:
           - aa) Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt.
           - bb) Phenanthren, verbrannt zu —— **Lampenschwarz.**
   - V. Pech, benutzt als solches zu Briquettes oder Firnissen etc. —— **Pech.**
     Eventuell destillirt und giebt:
     - 1. Rohanthracen, behandelt wie IV. 2.
     - 2. Schmieröl, geht zu III. resp. III. b).
     - 3. Rückstand —— **Coke.**

2. *Benzol.* Im Handel kommt dasselbe meistens als fünfzig- und als neunzigprocentiges Benzol vor.

a) Reines Benzol soll zwischen 80,5 bis 81° (bei 760 mm Druck) sieden, bei 15° ein specif. Gewicht von 0,884 bis 0,885 haben, weder Schwefelkohlenstoff noch unnitrirbare Kohlenwasserstoffe enthalten und sich bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nur schwach braungelb färben.

b) Neunzigprocentiges Benzol. Destillirt man 500 ccm aus einer Retorte, so sollen bei 80° 5 bis 10 Proc., bis 100° 90 Proc. Kohlenwasserstoffe übergehen; die mittlere Dichte bei 15° soll 0,885 betragen.

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Wasser und Alkohol versetzt man 200 bis 300 g Benzol zweimal mit 10 Proc. einer gesättigten alkoholischen Kaliumhydroxydlösung, schüttelt zwei Stunden, trennt beide Schichten, wäscht zweimal mit Wasser zur Entfernung des entstandenen Kaliumxanthogenats, trocknet und wägt oder misst das hinterbleibende Benzol in einem graduirten Cylinder. Ein gutes neunzigprocentiges Benzol soll nicht mehr als 2 bis 3 Proc. Verlust, welcher sich aus Schwefelkohlenstoff, Wasser und Alkohol zusammensetzt, geben. Ein sicherer Nachweis von Schwefelkohlenstoff besteht darin, dass man die ersten bei der Destillation übergehenden Antheile mit alkoholischem Ammonhydroxyd schüttelt, gelinde erwärmt, darauf die Flüssigkeit verdunsten lässt und den Rückstand mit Eisenchlorid auf Rhodanverbindungen prüft. — Unnitrirbare Kohlenwasserstoffe bestimmt man in der Weise, dass man das nach oben angegebener Methode gereinigte Benzol mit einem Ueberschuss eines Gemisches von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und unter Benutzung eines Rückflusskühlers versetzt und die Nitrirung zum Schluss durch gelindes Erhitzen beendigt. Nach einiger Zeit trennt man die wässerige Schicht von der öligen, versetzt letztere mit einem Ueberschuss von Natronlauge und destillirt etwa $^1/_3$ der Gesammtmenge mit Wasserdampf ab. Nach einer nochmaligen Destillation des Uebergegangenen im Wasserdampfstrom ist die Trennung der unnitrirbaren Kohlenwasserstoffe, welche auf dem mit übergehenden Wasser schwimmen, von den Nitroverbindungen, welche weit schwerer flüchtig sind, eine nahezu vollständige. Ihre Menge soll bei einem guten neunzigprocentigen Benzol 1 bis 2 Proc. nicht übersteigen. — Die Volumenverminderung, welche beim Schütteln von 90 ccm neunzigprocentigen Benzols mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure eintritt, darf nicht mehr als 1 bis 2 Proc. betragen.

c) Fünfzigprocentiges Benzol. Die Handelswaare liefert bei der Destillation in der Regel bis 100° mehr als 50 Proc., bis 115° gewöhnlich 88 bis 89 Proc. Destillat; das specif. Gewicht schwankt zwischen 0,875 und 0,880 bei 15°. Durch die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs und der unnitrirbaren Kohlenwasserstoffe nach den unter b) angeführten Methoden sollen nicht mehr als je 1 Proc. angezeigt werden.

Die Unterscheidung des Benzols von den leichten Oelen der Petroleumdestillation führt der Praktiker, so lange beide Producte unvermischt zur Untersuchung gelangen, am einfachsten mit der Nase aus. A. Allen [1]) hat das chemische Verhalten derselben in folgender Tabelle einander gegenüber gestellt.

1) Leichtes Petroleumöl. (Benzin, Ligroin, Neolin, Benzolin.)	2) Benzol. (Steinkohlentheernaphta.)
Besteht aus Heptan (C_7H_{16}) und dessen Homologen. 84 Proc. Kohlenstoff.	Besteht aus Benzol (C_6H_6) und dessen Homologen. 92,3 Proc. Kohlenstoff.
Beginnt bei 54° bis 60° zu sieden.	Beginnt bei 80° zu sieden.
Specif. Gewicht bei 15,5° zwischen 0,69 und 0,72.	Specif. Gewicht etwa 0,880.
Riecht nach Petroleum.	Riecht nach Steinkohlentheerölen.
Löst Jod mit himbeerrother Farbe.	Löst Jod mit violetrother Farbe, ähnlich einer wässerigen Chamäleonlösung.
Löst Steinkohlentheerpech selbst bei andauernder Einwirkung nur in äusserst geringen Spuren.	Löst Steinkohlentheerpech mit Leichtigkeit und tiefbrauner Farbe.
Löst reine, geschmolzene Carbolsäure nicht.	Löst Carbolsäure in allen Verhältnissen.
Erfordert bei gewöhnlicher Temperatur zur völligen Lösung 2 Vol. absoluten Alkohols oder 4 bis 5 Vol. mit Holzgeist denaturirten Spiritus von 0,828 specif. Gewicht.	Löst sich in absolutem Weingeist in allen Verhältnissen; bildet mit dem gleichen Volumen von holzgeisthaltigem Spiritus von 0,828 specif. Gewicht eine homogene Flüssigkeit.
Färbt beim Erwärmen mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht die Säure braun; schwimmt aber als ölige Schicht auf der Oberfläche.	Ist völlig mischbar mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht unter starker Erwärmung und dunkelbrauner Farbe; ein Theil der gebildeten Nitroverbindungen pflegt sich beim Erkalten als Oel abzuscheiden.

Der Nachweis von Thiophen, von welchem das Handelsbenzol 0,2 bis 0,5 Proc. zu enthalten pflegt, lässt sich in folgender Weise erbringen. Man schüttelt eine Probe Benzol mit einer Lösung von Isatin in reiner Schwefelsäure; letztere färbt sich beim Vorhandensein von Thiophen blau. — Die quantitative Bestimmung geschieht nach V. Meyer [2]) in der Art, dass man 50 g Benzol mit 200 g reiner rauchender Salpetersäure vorsichtig unter Eiskühlung mischt und in einem Kolben mit angeschmolzenem aufgerichtetem Kühler sechs Tage im Wasserbad erhitzt. Darauf giesst man die Flüssigkeit in Wasser, trennt von letzterem das entstandene Nitrobenzol mittelst Scheidetrichter, wäscht das Nitrobenzol noch einige Male mit Wasser aus, vereint die wässerigen Flüssigkeiten, schüttelt dieselben mit Aether und bringt sie darauf in eine Porcellan-

[1]) Chem. News 40, 101.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1883, S. 1474.

schale, in welcher sie zur Trockne verdampft werden können. Der geringe Rückstand von Schwefelsäure (neben etwas Sulfosäure) wird im Silbertiegel mit einer gewogenen Menge von Soda und Salpeter geschmolzen und in der Schmelze endlich die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt; aus der Schwefelsäuremenge lässt sich der Thiophengehalt (C_4H_4S) berechnen. Diese Bestimmungsweise kann auf absolute Genauigkeit nur dann Anspruch machen, wenn man die Spuren von Schwefelsäure, welche im Wasser, in der Salpetersäure, der Soda und in dem Salpeter vorhanden sind, ebenfalls bestimmt, dadurch, dass man einen Parallelversuch mit genau gleichen Mengen dieser Reagentien in möglichst gleichmässiger Weise ausführt.

3. *Toluol.* Einen Aufschluss über die Reinheit dieses Kohlenwasserstoffs giebt allein die fractionirte Destillation. Der Siedepunkt der reinen Waare soll bei 110° liegen, das specif. Gewicht soll bei 15° 0,872 betragen; concentrirte Schwefelsäure soll das Toluol beim Schütteln und beim Erwärmen vollständig lösen. Uebrigens ist das Toluol des Handels ein Product von grosser Reinheit.

Mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, sollen Benzol und Toluol dieselbe nur schwach färben.

4. *Xylol* [1]). Das Handelsproduct ist ein Gemisch der drei isomeren Xylole. Nach Jacobsen sollen die Mengenverhältnisse etwa sein: 70 bis 75 Proc. Metaxylol, 20 bis 25 Proc. Paraxylol und 10 bis 15 Proc. Orthoxylol; doch pflegt die Zusammensetzung je nach der Herkunft in weiten Grenzen zu schwanken.

Der Siedepunkt der Handelswaare liegt in der Regel zwischen 138 und 140°; ein Gehalt von 10 Proc. unnitrirbarer Kohlenwasserstoffe ist meistens vorhanden. Eine Trennung der drei Isomeren, welche die Technik jedoch nur selten vorzunehmen pflegt, gründet sich auf das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Schüttelt man das technisch reine Xylol mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit, so werden die Ortho- und die Metaverbindung alsbald gelöst, während der grösste Theil der Paraverbindung und die unnitrirbaren Kohlenwasserstoffe zur Abscheidung gelangen. Die Trennung der letzteren von dem Paraxylol kann durch Ueberführung in die Sulfoverbindung und nachherige Hydrolyse erfolgen. Die Sulfosäuren der Meta- und der Orthoverbindung werden mit Hülfe der Calciumsalze auf ziemlich umständlichem Wege geschieden, welchen näher zu beschreiben nicht zur Aufgabe dieses Buches gehört, vielmehr Werken der wissenschaftlichen Chemie zufällt.

5. *Cumol.* Die unter dieser Bezeichnung in den Handel kommende Waare enthält drei isomere Trimethylbenzole, das Pseudocumol, das Mesitylen und in geringer Menge das Hemimellithol, welche einer Scheidung nicht unterworfen werden. Die Untersuchung beschränkt sich

[1]) Lunge, Steinkohlentheer etc. S. 41 ff.

auf eine Siedepunktsbestimmung (160 bis 170°) sowie auf die Ermittelung der Menge der nicht in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe.

6. *Naphtalin* kommt in Form einer weissen Krystallmasse in ziemlich hohem Reinheitsgrade in den Handel. Es soll bei 79° schmelzen, bei 217° sieden, bei 18° ein specif. Gewicht von 1,158 zeigen und ohne Rückstand sublimirbar sein. Bietet das Aussehen der Waare keine genügende Garantie für ihre Reinheit, so giebt die Prüfung bezüglich dieser Eigenschaften hinreichenden Aufschluss über dieselbe.

7. *Anthracen*[1]. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Rohanthracens des Handels sind Phenanthren, Chrysen, Carbazol und paraffinartige Verbindungen. Die gewöhnliche Handelswaare ist vierzigbis fünfundvierzigprocentig, hochgrädige zur Darstellung von Dichloranthracen dienende Waare neunzigprocentig.

Die Gehaltsermittelung an reinem Anthracen ($C_{14}H_{10}$) geschieht aus der Menge des durch Oxydation mit Chromsäure entstehenden Anthrachinons ($C_{14}H_8O_2$). Die Anthracenanalyse ist aber stets eine delicate Operation, namentlich werden bei hohen Anthracenpreisen Käufer und Verkäufer sich immer einigen müssen, in welcher Weise die einzelnen Operationen der Werthbestimmung vorzunehmen sind.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von ungefähr 500 ccm Inhalt wird 1 g Anthracen mit 45 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt. Im Verlaufe von zwei Stunden versetzt man die siedende Flüssigkeit tropfenweise mit einer Lösung von 50 g Chromsäure in 20 ccm verdünnter Essigsäure (bestehend aus gleichen Theilen Essigsäure und Wasser). Obwohl ein Ueberschuss von Chromsäure nöthig ist, verbraucht man selten die angegebene Menge; man lässt von der Oxydationsflüssigkeit so lange zutropfen, bis die Farbe der Reactionsmasse einen deutlichen Ueberschuss zeigt. Hierauf erhitzt man drei Stunden, lässt dann zwölf Stunden stehen, giesst endlich 400 ccm kaltes Wasser zu und lässt nochmals drei Stunden ruhig stehen. Das ausgeschiedene Anthrachinon wird auf einem Filter gesammelt, zunächst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge und darauf wieder mit heissem Wasser gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird nun sorgfältig vom Filter in ein Porcellanschälchen oder Uhrglas gespritzt und bei 100° getrocknet; in diesem Schälchen erhitzt man dann das Anthrachinon mit dem zehnfachen Gewichte, 10 Proc. freies Anhydrid enthaltender, Schwefelsäure während zehn Minuten auf 100°. Die erhaltene Lösung wird in demselben Gefässe während zwölf Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen und dann mit 200 ccm Wasser vermischt. Das ausgeschiedene Anthrachinon bringt man auf ein Filter und wäscht zuerst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter kochender Kalilauge und endlich mit destillirtem Wasser. Hierauf wird das Anthrachinon in einem Porcellan-

[1] Lunge, a. a. O. S. 49 und 165.

tiegel bei 100° getrocknet und gewogen, dann erhitzt man den Tiegel, bis alles Anthrachinon verflüchtigt ist und bestimmt nachher das Gewicht des Tiegels. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung entspricht der Anthrachinonmenge, die aus 1 g Rohanthracen gebildet worden. Allfällig vorhandene mineralische Substanzen werden im Tiegel zurückbleiben. Reines Anthrachinon wird durch Oxydation in Eisessiglösung nicht angegriffen; in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe (entsteht eine dunkle, schwarzbraune Lösung, so sind Unreinigkeiten vorhanden). Wird eine Probe des Anthrachinons mit Sodalösung gekocht, so soll man durch Filtration eine höchstens schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, die auf Zusatz von Säure keine Flocken ausscheidet.

8. *Nitrobenzol.* Die zur Anilinblaufabrikation Verwendung findende Waare soll nahezu reines Nitrobenzol darstellen. Man verlangt, dass von 100 Thln. 95 Thle. bei 204 bis 206° überdestilliren und dass das specif. Gewicht von 1,2 nicht beträchtlich abweicht. Das sogenannte „schwere“ Nitrobenzol, welches zur Fuchsindarstellung dient, enthält neben Nitrobenzol Ortho- und Paranitrotoluol und zuweilen noch höhere Homologe. Die Technik stellt an dieses Product nur die Anforderung, dass es innerhalb der Grenzen von 220 bis 240° zum grössten Theil übersiedet.

9. *Nitrotoluol.* Das Handelsproduct stellt stets ein Gemisch der Ortho- und der Paraverbindung dar, wie es durch Nitration von Toluol erhalten wird. Eine Untersuchung und Werthbestimmung findet durch Ueberführung in die betr. Toluidine (s. S. 517 ff.) statt.

In neuerer Zeit kommen auch die getrennten Nitrotoluole in den Handel. Von Paranitrotoluol bestimmt man den Schmelzpunkt. Die reine Paranitroverbindung schmilzt bei 54°; Beimengung des isomeren Orthoderivates drückt denselben herunter. Das Orthonitrotoluol kann Nitrobenzol enthalten, welches durch zu niedrig beginnendes Sieden erkannt wird, und durch mehrfach wiederholte fractionirte Destillation mit Lebel-Henninger'schem Aufsatz abgeschieden werden kann. Paranitrotoluol in der Orthoverbindung wird nach dem Verfahren von Reverdin und De la Harpe [1]) bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Paranitrotoluolsulfosäure in alkalischer Lösung erhitzt in die tief rothe Salze bildende Azoxystilbensulfosäure übergeht, während Orthonitrotoluolsulfosäure eine farblose oder nur schwach gelbliche Lösung giebt. Aus der Farbe, welche ein Muster Nitrotoluol vergleichsweise mit einem Typ von bekanntem Gehalt ergiebt, lässt sich sein Gehalt sehr genau abschätzen. Das käufliche Orthonitrotoluol enthält etwa 4 bis 5 Proc. Para, zuweilen jedoch auch noch weniger. Zunächst stellt man sich absolut reines Orthonitrotoluol dar, indem man käufliches Ortho-

[1]) Chemiker-Zeitung 12, 787; Bull. soc. chim. Paris 50, 44.

nitrotoluol zweimal mit alkoholischem Natron bei Siedehitze behandelt und nachher rectificirt. Hierbei wird die Paraverbindung in nichtflüchtiges Azoxystilben verwandelt.

2 ccm reines Orthonitrotoluol werden mit 6 ccm Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt während drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsproduct wird sodann mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Andererseits sulfonirt man in gleicher Weise ein Gemisch von 96 Proc. Ortho- und 4 Proc. Paranitrotoluol, welches man sich aus absolut reinen Materialien dargestellt hat, und verdünnt die Masse auf 200 ccm. Erhitzt man 1 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Aetznatron von 10 Proc., so erhält man eine durch die dem Paranitrotoluol entsprechende Azoxystilbensulfosäure dunkelroth gefärbte Lösung.

Die Bestimmung wird nun in folgender Weise ausgeführt. Man sulfonirt vergleichsweise das zu untersuchende Product und das Nitrotoluol von 4 Proc. Para, man giesst in Wasser, verdünnt auf 200 ccm und vergleicht die Färbungen, die je 1 ccm dieser beiden Lösungen mit 5 ccm Natronlauge geben. Ist die Nüance des zu untersuchenden Productes eine dunklere, so nimmt man eine Probe derselben (20 bis 50 ccm) und verdünnt dieselbe mit der zweiproc. Orthonitrotoluollösung nach und nach so weit, bis 1 ccm der so verdünnten Lösung die gleiche Nüance mit Natron giebt wie 1 ccm der Typlösung. Man notirt die Zahl der zugesetzten Cubikcentimeter und berechnet, wie viel man zu den ursprünglichen 200 ccm hätte hinzusetzen müssen, um diese Färbung zu erlangen.

Hätte man, um Gleichheit der Färbung zu erlangen, die 200 ccm auf 440 verdünnen müssen, so führt folgende Rechnung zum Ziel:

$$200\,\text{ccm} : 4 = 440 : \times = \times = \frac{4 \times 440}{200} = 8\,.\,8.$$

Das zu untersuchende Product enthielt 8.8 Proc.

Ist die Farbe des zu untersuchenden Productes eine hellere als diejenige des Typ, so verdünnt man in gleicher Weise die Typlösung. Hätte man dieselbe z. B. auf 400 verdünnen müssen, so enthält das Product $x = \frac{200 \times 4}{400} = 2$ Proc.

Es ist selbstverständlich, dass man die Behandlung mit Natron beider Muster genau unter den gleichen Umständen vornehmen muss. Das Erhitzen geschieht am besten in Reagenzgläsern auf dem Wasserbade, eine Viertelstunde etwa genügt.

10. *Nitroxylol* kommt als rothbraun gefärbte ölige Flüssigkeit, deren Siedepunkt um 240° liegt, in den Handel und stellt ein Gemisch von fünf Isomeren dar, dessen Hauptbestandtheil Nitrometaxylol von der Constitution $\overset{1.3}{(CH_3)_2}\overset{4}{(NO_2)}$ ist. Eine Untersuchung findet erst nach Ueberführung in die Xylidine statt.

11. *Dinitrobenzol* und *Dinitrotoluol* werden durch Bestimmung ihres Schmelz- und Erstarrungspunktes auf ihre Reinheit untersucht. Das Benzolderivat soll bei 90°, das Toluolderivat bei 71° schmelzen.

12. *Anilinöl.* α) Allgemeines. Dieses in der Farbentechnik in bedeutendem Umfange zur Verwendung gelangende Product (zur Darstellung von Fuchsin, Anilinblau, Safranin, der Azofarbstoffe, von Methyl- und Aethyl-, von Dimethyl- und Diäthylanilin u. s. f.) kommt rein oder als Gemisch von Anilin mit Toluidinen im Handel vor. Trotz der zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden ist es bis heute schwer, den Gehalt an einem oder an mehreren Bestandtheilen des Gemisches schnell und hinreichend genau festzustellen. Es verlangen deshalb in neuerer Zeit die Farbenfabriken nicht mehr das ursprüngliche Basengemisch, wie es sich durch Reduction des Nitroproductes ergiebt, sondern kaufen die reineren Basen unter den Bezeichnungen Anilinöl für Blau, Anilinöl für Roth u. s. w.

Bevor wir die Untersuchung dieser technischen Producte beschreiben, wollen wir kurz das Verhalten der reinen, in den verschiedenen Oelen vorkommenden Basen mittheilen.

Anilin kommt als ziemlich reine Verbindung in den Handel. Man prüft 1) mit verdünnter Salzsäure: Nitroverbindungen, Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst; 2) durch Bestimmung des specif. Gewichts (1,027 bei 15° C.); 3) durch fractionirte Destillation. Siedepunkt der reinen Aniline bei 760 mm 184°. — Anilinchlorhydrat, welches ebenfalls einen Handelsartikel bildet, bestimmt man durch Titration. Man löst eine bestimmte Menge in Wasser, fügt Phenolphtaleïn hinzu und versetzt bis zur schwachen Rothfärbung mit Zehntel-Normalnatronlauge. Den Feuchtigkeitsgehalt ermittelt man durch Trocknen über Schwefelsäure; einen etwaigen Gehalt von freiem Anilin durch völlig säurefreie Kupfersulfatlösung (nach Nietzki), welche durch die geringste Menge Anilin grünlichbraun gefärbt wird, während Anilinchlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft. — Orthotoluidin soll in reinem Zustande ein specif. Gewicht von 1,0037 bei 15° besitzen und bei 198° sieden. Durch Bestimmung des Siedepunktes erfährt man, ob Anilin beigemischt ist. Einen Gehalt an Paratoluidin entdeckt man durch Hinzufügen von 75 procentiger Arsensäure und Erhitzen auf 180°. Färbt sich die Essigsäurelösung dieser Schmelze fuchsinroth, so ist Paratoluidin vorhanden. — Paratoluidin bildet farblose, bei 45° schmelzende Tafeln, siedet (wie Orthotoluidin) bei 198° und zeigt ein specif. Gewicht von 1,046.

Trennung und Bestimmung von Para- und Orthotoluidin. a) Zur technischen Scheidung von Ortho- und Paratoluidin benutzt man die Rosenstiehl'sche Methode. Sättigt man das Basengemisch der Ortho- und Paraverbindung nur theilweise mit Schwefelsäure, so wird zuerst das Sulfat des Paratoluidins gebildet, von welchem das frei-

bleibende Isomere durch Wasserdampf abgetrieben werden kann. Die Wiederholung dieser Operation lässt ziemlich reine Verbindungen erhalten.

b) Lunge[1]) bestimmt die beiden Isomeren neben einander durch Ermittelung des specifischen Gewichtes; Wasser, Anilin oder Xylidine dürfen nicht vorhanden sein. Ersteres wird durch Behandlung mit trockenem Kaliumhydroxyd und darauf folgende Destillation entfernt; der feste Siedepunkt giebt Aufschluss, ob nur Toluidine vorhanden sind; die geringe stets anwesende Menge Metatoluidin wird nicht berücksichtigt. Falls die Beobachtungstemperatur nicht genau 15° ist, so muss man für je $\pm$ 1° das beobachtete specifische Gewicht, wenn dieses über 1,0008 beträgt, um $\mp$ 0,0008, wenn es unterhalb 1,0008 liegt, um $\mp$ 0,0007 berichtigen. Die nachstehende Tabelle ist nicht wie sonst üblich auf Wasser von 4°, sondern auf Wasser von 15° bezogen[2]).

Specifisches Gewicht	Ortho-toluidin Procent	Specifisches Gewicht	Ortho-toluidin Procent	Specifisches Gewicht	Ortho-toluidin Procent
Temperatur 15°, bezogen auf Wasser von 15°:					
1,0037	100	1,0016	82,5	1,9995	65,5
1,0036	99	1,0015	82	0,9994	65
1,0035	98	1,0014	81	0,9993	64
1,0034	97	1,0013	80	0,9992	63
1,0033	96	1,0012	79,5	0,9991	62
1,0032	95	1,0011	78,5	0,9990	61,5
1,0031	94	1,0010	77,5	0,9989	61
1,0030	93,5	1,0009	77	0,9988	60
1,0029	92,5	1,0008	76	0,9987	59
1,0028	91,5	1,0007	75	0,9986	58,5
1,0027	91	1,0006	74	0,9985	58
1,0026	90	1,0005	73	0,9984	57,5
1,0025	89,5	1,0004	72,5	0,9983	56,5
1,0024	88,5	1,0003	72	0,9982	56
1,0023	88	1,0002	71	0,9981	55
1,0022	87	1,0001	70	0,9980	54,5
1,0021	86,5	1,0000	69	0,9979	54
1,0020	86	1,9999	68,5	0,9978	53
1,0019	85	1,9998	68	0,9977	52,5
1,0018	84,5	1,9997	67	0,9976	51,5
1,0017	83,5	1,9996	66,5	0,9975	51
				0,9974	50
Temperatur 20° bezogen auf Wasser von 15°:					
0,9939	50	0,9935	47,5	0,9930	44
0,9938	49,5	0,9934	46,5	0,9929	43
0,9937	48,5	0,9933	46	0,9928	42
0,9936	48	0,9932	45	0,9927	41
		0,9931	44,5	0,9926	40

---

1) Chem. Industrie 1885, S. 74.

2) Mechaniker J. G. Cramer in Zürich fertigt für obigen Zweck genaue Aräometer, welche natürlich ungewöhnlich grosse Körper haben müssen, mit unmittelbarer Ablesung auf ± 0,0001 und mit in $\frac{1}{5}$° getheiltem genauen Thermometer zum Preise von 12 Frcs. an.

c) Eine sehr brauchbare Trennungs- und Bestimmungsmethode der Toluidine ist von Rosenstiehl angegeben worden. Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate beider Isomeren in Aether und wird in folgender Weise ausgeführt. Man verwendet Alkohol und möglichst wasserfreien Aether (wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation über Natrium), löst in 1 Liter desselben etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure, und in 80 bis 100 ccm 0,2 bis 0,4 g reinstes Paratoluidin. Zu letzterer Lösung lässt man von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als noch ein Niederschlag dadurch bewirkt wird. Die Abscheidung des Niederschlags muss namentlich gegen Ende der Fällung durch Schütteln und durch Reiben der Gefässwände gefördert werden. Zuletzt filtrirt man eine kleine Probe in ein Reagenzglas ab und prüft, ob durch Hinzufügen von Oxalsäurelösung eine weitere Fällung erfolgt, oder ob dieselbe beendet ist. Hat man diesen Punkt genau festgestellt, so ist der Titer der Oxalsäurelösung unschwer zu berechnen. Mit dem zu untersuchenden Basengemisch verfährt man genau in derselben Weise wie bei der Titerstellung und ermittelt aus der verbrauchten Menge Oxalsäure den Gehalt an der Paraverbindung.

d) Lorenz[1]) wendet eine Lösung von 1,062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether an und setzt von dieser so lange zu der Lösung der Basen hinzu, wie noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung entspricht 0,005 g *p*-Toluidin. Um die Beendigung der Abscheidung des letzteren zu erkennen, wirft man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit, welches roth gefärbt wird, sobald sämmtliches Paratoluidin ausgefällt ist. Genauer noch wird (nach Lorenz) die Bestimmung, wenn man einen Ueberschuss der ätherischen Oxalsäurelösung hinzusetzt, das *p*-Toluidinoxalat abfiltrirt, das Filtrat von Aether befreit, den Rückstand in Wasser löst, Lackmuslösung hinzufügt und mit $^1/_{10}$-Normalnatriumhydroxydlösung titrirt. Die Differenz zwischen der anfangs gebrauchten Menge Oxalsäure und der mit Natronlauge zurücktitrirten ergiebt nach Multiplication mit 0,005 die Menge des anwesenden Paratoluidins.

e) Eine sehr einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Paratoluidins im Orthotoluidin ist von G. A. Schoen im Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1888, p. 365 angegeben. Dieselbe ist nur für einen Gehalt von 8 Proc. Para oder darunter anwendbar. Man bestimmt zunächst annähernd den Gehalt durch das specifische Gewicht; übersteigt er 8 Proc., so verdünnt man in passender Weise mit absolut reinem Orthotoluidin. Die Methode beruht auf der Beobachtung, dass reines Orthotoluidin in saurer Lösung mit Kaliumbichromat behandelt, einen schwarzen Niederschlag giebt, und die Flüssigkeit nahezu farblos bleibt, während ein paratoluidinhaltiges Orthotoluidin, neben dem Nieder-

[1]) Annalen 172 (1874), S. 190.

schlag eine rothe Lösung giebt, deren Intensität mit dem Gehalt an Paratoluidin zunimmt.

Man stellt sich zunächst eine Reihe von Typen dar, welche von 1 bis 8 Proc. Paratoluidin enthalten. Ein Cubikcentimeter dieser Gemische wird in 2 ccm concentrirter Salzsäure und 30 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbichromat versetzt, von Zeit zu Zeit geschüttelt und nach einer Stunde abfiltrirt. Man erhält so eine Reihe von rothen Lösungen, deren Tiefe für je 1 Proc. deutlich zunimmt. In gleicher Weise wird nun das zu untersuchende Orthotoluidin behandelt, und die Farbe der Lösung mit derjenigen der Typen verglichen. Hat man einige Uebung, so ist es selbstverständlich nicht nöthig, bei jedem Versuche die acht Typen anzuwenden, denn selbst ohne Vergleich kann man den Gehalt bis auf ein Paar Procente beurtheilen und wird also nur die nächstliegenden Typen zum Vergleich heranziehen.

Handelt es sich um die Untersuchung eines Rothöles, so bestimmt man zunächst durch Destillation den Gehalt an Anilin und Toluidin, trennt dann die beiden Basen so gut wie möglich durch Destillation mit Lebel-Henninger'schem Aufsatz und bestimmt im Toluidin den Gehalt an Ortho und Para nach obiger Methode.

β) Untersuchung. Die technischen, gewöhnlich von besonderen Fabriken, den Anilinfabriken, dargestellten Anilinöle untersucht man in der Regel nur durch Bestimmung des specifischen Gewichts und des Siedepunkts; in vielen Fällen stellt man auch den Werth der Oele für einen bestimmten Zweck durch empirische Versuche fest. Bei der Siedepunktsbestimmung genügt die Ermittelung der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher das fragliche Product überdestillirt, nicht, man hat vielmehr die Mengen festzustellen, welche bei den verschiedenen Thermometergraden übergehen und erst aus den specifischen Gewichten dieser Destillate Schlüsse auf die Verwendbarkeit zu ziehen.

Zur Destillation verwendet man 150 bis 250 ccm des Oeles und bedient sich mit Kühler versehener Fractionirkolben, in deren Hals ein feines Thermometer [1]) eingesenkt ist. Man fängt das Destillat in einer Anzahl in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ ccm eingetheilter Glascylinder auf, welche in einem zweckdienlichen Gestelle vereinigt sind. Es ist empfehlenswerth, sich Gemische in verschiedenen Verhältnissen aus den am meisten Verwendung findenden reinen Basen — Anilin, *o*- und *p*-Toluidin — herzustellen, dieselben der Destillation zu unterwerfen und mit den bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillaten diejenigen Mengen zu vergleichen, welche man bei gleicher Behandlung aus einem technischen Product erhält. Dabei soll die Geschwindigkeit des Destillirens, der Barometerstand u. s. w. möglichst gleich sein. Die Ausführung einer derartigen Vergleichung giebt häufig über den Werth einer Waare den schnellsten Aufschluss.

---

[1]) Zweckmässig ist die Benutzung der sogenannten Anilinthermometer, deren bei 150° C. beginnende Scala in Fünftel- oder Zehntelgrade eingetheilt ist.

Anilinöl für Blau und Schwarz. Die Handelswaare stellt fast reines Anilin dar, von welchem 95 Proc. bei 182° überzudestilliren pflegen; die Schmelzung mit fünfundsiebzigprocentiger Arsensäure darf nur Spuren von Rosanilin bilden. Prüfung auf Kohlenwasserstoffe und Nitroverbindungen wie auf S. 517 angegeben.

Anilinöl für Roth. Die Theorie verlangt als brauchbarstes Product ein Gemisch von gleichen Molecülen Anilin, *o*- und *p*-Toluidin; doch kommt die Handelswaare diesem Zusammensetzungsverhältniss nicht immer sehr nahe [1]). Fractionirte Destillation und Vergleich der Destillate mit aus reinen Basen dargestellten Gemischen lässt den Gehalt der Waare an seinen drei Bestandtheilen erkennen. Die Anwesenheit hochsiedender Basen (Xylidin) beeinträchtigen die Verwendung des Rothöls.

Während das Verhältniss von Anilin zu Toluidin sich annähernd aus den übergegangenen Mengen bestimmen lässt, ist für die Feststellung der bezüglichen *o*- und *p*-Toluidinmengen die von Merz und Weith vorgeschlagene Abscheidung des Paratoluidins in Form seiner schwer löslichen Acetylverbindung empfehlenswerth. 10 bis 15 g Oel werden mit dem vierfachen Eisessig zwölf Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht; giesst man dann die erhaltene Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewendeten Oels, so scheidet sich die Acetverbindung des *p*-Toluidins ab, welche nach einiger Zeit filtrirt, getrocknet und gewogen wird, während die gleiche Verbindung des *o*-Toluidins gelöst bleibt [2]).

Anilinöl für Safranin. Falls man nicht die Échappés vom Fuchsinprocess verwendet, welche nöthigenfalls durch Zusatz von reinem Orthotoluidin bereichert werden, benutzt man ein an Anilin und *o*-Toluidin reiches Product. Die Untersuchung geschieht in gleicher Weise, wie die des vorhergehenden Oels.

13. *Xylidin.* Das Handelsproduct bildet eine braune Flüssigkeit, welche um 215° siedet und aus einem Gemisch mehrerer Isomeren (vorherrschend ist Metaxylidin) besteht. Unnitrirbare Kohlenwasserstoffe pflegen nie zu fehlen; Prüfung durch Lösen in Salzsäure. Verlangt wird, dass das Basengemenge bei dem Lösen in $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Theilen Salzsäure bei 50° krystallisirt und eine feste Krystallmasse bildet.

Zur Untersuchung löst man 100 ccm Xylidin in 150 ccm Salzsäure von 33 Proc. Gehalt an HCl, lässt durch Erkalten krystallisiren, trennt die Krystallmasse vollständig von der Mutterlauge, bringt letztere ohne Verlust in einen graduirten Cylinder, versetzt mit Natronlauge und bestimmt nach kurzer Zeit die Schicht des abgeschiedenen Oels. — Eine andere Prüfungsmethode besteht darin, dass einige Gramme Xylidin in

---

1) Das eine Drittel des Anilinöls, welches bei der Fuchsinschmelze als „Échappé" entweicht, enthält nur wenig Paratoluidin.

2) Nach den Erfahrungen des Ref. bleibt auch stets ein Theil des Acetparatoluidins in Lösung, so dass die Methode unbrauchbar ist.

Diazoxylolchlorid übergeführt werden, dass letztere Verbindung in eine alkalische Lösung des R-Salzes (Natrium-β-naphtoldisulfat) eingegossen und aus der Nüance des abgeschiedenen Azofarbstoffs die Güte des Xylidins bestimmt wird. Da das essigsaure Metaxylidin krystallisirt, während die anderen Xylidine sehr lösliche Acetate bilden, kann man auch 100 g Xylidin mit 50 g Eisessig versetzen, krystallisiren und aus den abgeschiedenen Krystallen das reine Metaxylidin wieder abscheiden. Das oben erwähnte krystallisirte Chlorhydrat ist immer ein Gemisch der Meta- mit der Paraverbindung.

14. *Cumidin.* Dasselbe kommt in fester und in flüssiger Form in den Handel. Ersteres soll im reinen Zustande bei 62° schmelzen und bei 235 bis 236° sieden; bei der flüssigen Waare giebt die Siedepunktsbestimmung über ihre Güte keinen Aufschluss. Man stellt daher durch Versuche im Laboratorium denjenigen Farbstoff her, zu dessen Fabrikation im Grossen man das Cumidin verwenden will und vergleicht Ausbeute und Güte des Farbstoffs mit dem Type.

15. *Naphtylamin.* Bei der α-Verbindung, welche in der Regel in nahezu farblosen Kuchen von krystallinischem Bruche handelsüblich ist, hat man die Untersuchung auf die Schmelzpunktsbestimmung (50° C.) und auf die Löslichkeit in Säuren auszudehnen; durch letztere Reaction wird die Anwesenheit von Naphtalin und theerartigen Bestandtheilen nachgewiesen. Ist die Menge dieser Substanzen erheblich und wird eine quantitative Bestimmung derselben gewünscht, so versetzt man eine abgewogene Menge Naphtylamin mit überschüssiger Schwefelsäure, destillirt das Naphtalin und sonstige flüchtige Verbindungen mit Wasserdampf ab und filtrirt und wägt. Mehr als 1 Procent darf keinenfalls vorhanden sein. Das technische α-Naphtylamin enthält immer eine kleine Menge der β-Verbindung, die man durch fractionirte Krystallisation zuerst der Chlorhydrate, dann der Sulfate isoliren kann.

Die β-Verbindung wird in gleicher Weise untersucht; ihr Schmelzpunkt soll möglichst nahe an 112° liegen, sie soll den unangenehmen Geruch des α-Naphtylamins nicht zeigen, und die Verunreinigungen an Naphtol und Dinaphtylamin, welche beide in Salzsäure unlöslich sind, sollen nicht beträchtlich sein. Das Naphtol kann auch mit verdünntem Kaliumhydroxyd ausgezogen und aus der filtrirten alkalischen Lösung mittelst Säuren abgeschieden werden.

16. *Methylanilin.* Von den beiden technisch zur Verwendung gelangenden methylirten Anilinen (Mono- und Dimethylanilin) hat das erstere die geringere Bedeutung. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen beider sind Anilin und Dimethylanilin bezw. Anilin und Monomethylanilin.

α) Der Nachweis von Anilin und Dimethylamin in der Monomethylverbindung wird, weil eine fractionirte Destillation nur geringen Aufschluss über die Reinheit giebt (Siedepunkt des Anilins 184°, des Monomethylanilins 191°, des Dimethylanilins 192°) dadurch erbracht, dass

man etwa 50 g des zu untersuchenden Oels in einem Ueberschuss von Salzsäure löst, Natriumnitrit hinzufügt und das Oel (Nitrosamin) durch Ausschütteln mit Aether von der wässerigen Lösung trennt. Giebt die letztere auf Zusatz einer alkalischen Lösung von β-Naphtol[1]) einen orangerothen Niederschlag, so ist Anilin vorhanden. Einen anderen Theil der wässerigen Lösung erhitzt man zur Zerstörung des Diazobenzolchlorids zum Sieden, übersättigt nach dem Erkalten mit Alkalihydroxyd und schüttelt das Nitrosodimethylanilin mit Aether aus; nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt es in Form von grünen Krystallen vom Schmelzpunkt 85°. — Verdunstet man die ätherische Lösung des Nitrosamins, so kann das zurückbleibende Oel getrocknet und gewogen werden; durch Multiplication des Gewichts desselben mit 0,786 erfährt man die Methylanilinmenge. — Die quantitative Bestimmung des Anilins im Monomethylanilin geschieht durch Lösen des Oels in Aether, Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren, Trocknen und Wägen des abgeschiedenen Anilinsulfats; Methylanilinsulfat bleibt in Aether gelöst.

β) Das handelsübliche Dimethylanilin enthält neben etwas Anilin und Spuren höherer Condensationsproducte 0,5 bis 5 Proc. Monomethylanilin; doch kommt die Base in neuester Zeit auch von beinahe chemischer Reinheit vor. Die Anwesenheit von Anilin wird erkannt und seine Menge in gleicher Weise bestimmt, wie bei der vorhergehenden Verbindung ausgeführt ist. Für die Bestimmung des Monomethylanilins ist die von Boasson und Nölting mitgetheilte Methode empfehlenswerth, welche sich auf das verschiedene Verhalten beider Basen zu Natriumnitrit (Salpetrigsäure) stützt. Nietzki räth in folgender Weise zu verfahren: Löse 30 g der Handelswaare in 80 g concentrirter Salzsäure und $^1/_2$ Liter Wasser, lasse unter guter Kühlung 18 g Natriumnitritlösung hinzufliessen und schüttele die Flüssigkeit nach einiger Zeit wiederholt mit Aether aus. Das Gewicht des nach dem Verdunsten desselben hinterbleibenden, über Schwefelsäure getrockneten Oels ergiebt nach Multiplication mit 0,786 die Menge des anwesenden Monomethylanilins. — Falls Anilin nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, lässt sich der Gehalt an Monomethylanilin auch aus der Temperaturerhöhung ermitteln, welche beim Vermischen des Oels mit Essigsäureanhydrid eintritt. Anilin und Monomethylanilin werden durch dieses Anhydrid in die bezüglichen Acetylverbindungen und zwar unter Erwärmung übergeführt, während sich Dimethylanilin in demselben unter geringer Temperaturerniedrigung auflöst. Letztere beträgt beim Vermischen von je 4 ccm der reinen Dimethylverbindung und des Anhydrids 0,5°; eine Temperaturerhöhung von 1° zeigt 0,5 Proc. Monomethylanilin an. Man thut gut, vor jeder Untersuchung einen Vorversuch mit Gemischen reiner Basen anzustellen, um den Temperaturwechsel unter möglichst gleichen Verhältnissen beobachten zu können.

---

[1]) Die Flüssigkeit muss nach Zusatz des β-Naphtols alkalisch reagiren.

17. *Aethyl-* und *Diäthylanilin* enthalten neben Anilin die analogen Verunreinigungen, wie die Methylverbindungen, und werden in ganz gleicher Weise untersucht, weil das hauptsächlichste Unterscheidungsmittel auch hier in der verschiedenen Löslichkeit der beim Behandeln mit Natriumnitrit entstehenden Nitrosoverbindungen in Aether besteht.

18. *Sonstige Amine.* Die Untersuchung anderer hierher gehörender Amine (Diphenylamin, Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt etwa 300°; Benzylmethyl- und Benzyläthylanilin, Siedepunkt 310° [1]); Dibenzylanilin, Schmelzpunkt 65° [2]), welche in jüngster Zeit beginnen, ebenfalls Handelsartikel zu werden, beschränkt sich auf Controle der Schmelz- bezw. Siedepunkte. Dasselbe gilt vom Benzidin (Schmelzpunkt 122°). Da Benzidin und Tolidin häufig Mineralsubstanzen enthalten, ist die beste Untersuchungsmethode eine Titrirung mit Nitrit, und Darstellung eines Farbstoffes. Bei der Nitrittitrirung allein wird nämlich etwa vorhandenes Diphenylin und Ditolylin mit bestimmt. Beim Phenylhydrazin (Schmelzpunkt 23°, Siedepunkt 233°) ergiebt sich die Reinheit meistens schon aus dem Aussehen der Waare und ihrer vollständigen Löslichkeit in Salzsäure.

19. *Benzyl-*, *Benzal-* und *Benzotrichlorid.* Die Reinheit dieser drei Verbindungen lässt in dem Zustande, wie sie handelsüblich sind, viel zu wünschen übrig. Die Consumenten sind zufrieden, wenn dieselben annähernd den richtigen Siedepunkt zeigen und wenn der Chlorgehalt, welchen man am besten nach der Carius'schen Methode (Erhitzen der Probe mit starker Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Rohr auf 200°) ermittelt, nicht allzu sehr von dem berechneten abweicht. Das Benzylchlorid (Siedepunkt 176°) ist vornehmlich mit unverändertem Toluol, das Benzalchlorid (Siedepunkt 206°) mit Benzyl- und Benzotrichlorid und letzteres (Siedepunkt 214°) mit im Benzolkern chlorirten Producten verunreinigt. Der Nachweis und die Bestimmung von Chlorverbindungen der letzteren Art gelingt durch Kochen einer Probe mit alkoholischem Silbernitrat am Rückflusskühler, Filtriren und Wägen des gebildeten Silberchlorids.

20. *Benzaldehyd* (Bittermandelöl). In der Regel genügt bei der technischen Waare die Bestimmung des specif. Gewichts (1,05 bei 15°) und des Siedepunkts (180°). Für eine genauere Untersuchung versetzt man eine Probe mit Mononatriumsulfitlösung, verdünnt den entstehenden Krystallbrei mit Wasser und schüttelt ihn mit Aether aus. Der letztere hinterlässt beim Verdunsten sämmtliche Verunreinigungen (mit Ausnahme der gechlorten Aldehyde). Zum qualitativen Nachweis von Chlor (Benzylchloride u. s. w.) befeuchtet man ein an einem Platindraht befestigtes Körnchen ausgeglühten Kupferoxyds mit dem zu untersuchenden Aldehyd; zeigt sich beim Erhitzen des Kupferoxyds in einer farblosen

---

[1]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 416.

[2]) Lauth, Dictionnaire de chimie de Wurtz, T. II, p. 865.

Flamme eine grüne Färbung, so sind Chlorverbindungen vorhanden. Ihre quantitative Bestimmung geschieht nach Carius' Methode.

21. *Benzoësäure.* Bietet das Aussehen der Waare keine genügende Garantie für ihre Reinheit, so ist auf folgende Eigenschaften zu prüfen: Schmelzpunkt (120°); vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen; Abwesenheit von Chlor- und Stickstoffverbindungen und erforderlichenfalls Titration mit Zehntel-Normalalkali unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Die Toluolbenzoësäure enthält häufig Parachlorbenzoësäure.

22. *Sonstige Säuren.* Für die Untersuchung einiger anderer Säuren, wie Salicylsäure, Zimmtsäure, Phtalsäureanhydrid, welche in der Farbentechnik jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen, sind besondere technische Prüfungsmethoden bislang nicht ausgearbeitet worden. Anhaltspunkte für ihre Reinheit geben daher nur die individuellen Eigenschaften derselben, welche in jedem Lehrbuch der Benzolverbindungen aufgezählt sind.

23. *Phenol.* Das reine Phenol des Handels (weisse Carbolsäure) enthält stets Spuren von Wasser und Kresol, durch welche der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt wird (gewöhnlich von 42° auf 36 bis 32°). Zur quantitativen Bestimmung bedient man sich des Verhaltens des Phenols zu Brom; letzteres führt es quantitativ in unlösliches Tribromphenol über. Man löst eine abgewogene Menge in Wasser, fügt Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu und erhitzt bis zum Zusammenschmelzen des Niederschlags. Nach dem Erkalten soll derselbe einen harten Kuchen darstellen, aus dessen Gewicht sich durch Multiplication mit 0,284 der Phenolgehalt ergiebt. Bei Anwesenheit von Kresol bildet der Niederschlag keine feste, sondern eine schmierige Masse.

Eine genauere Bestimmung des Phenols gestattet die maassanalytische Methode von Koppeschaar; doch dürfen bei Anwendung derselben Kresol oder sonstige Homologe nicht zugegen sein. Sie erfordert eine Natriumbromid-Natriumbromatlösung, welche man durch Sättigen einer reinen Natriumhydroxydlösung mit Brom darstellt und deren Titer man durch Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure mittelst Normalarsenigsäure bestimmt. Darauf löst man 10 g des Phenols in einem Liter Wasser, verdünnt 10 ccm dieser Lösung in einer 250 ccm haltenden Stöpselflasche mit 100 ccm Wasser, fügt 5 ccm Salzsäure hinzu und lässt aus einer Bürette so lange von der bereiteten Bromlösung hinzufliessen, bis eine bleibende Gelbfärbung auftritt. Die Flasche wird verschlossen einige Zeit sich selbst überlassen, dann setzt man Kaliumjodidlösung hinzu und titrirt das durch das überschüssige Brom abgeschiedene Jod mit Normalarsenigsäure. Zieht man das der gefundenen Jodmenge entsprechende Brom von der zuerst verbrauchten Menge ab, so ergiebt sich aus dem Rest die Menge, welche zur Ueberführung des Phenols in die Tribromverbindung erforderlich ist und daraus der Gehalt an

Phenol. Der Hergang der Umsetzung kann durch die Gleichung veranschaulicht werden:

$$NaBrO_3 + 5\,NaBr + 6\,HCl = 6\,NaCl + 3\,H_2O + 6\,Br$$
$$C_6H_5.OH + 6\,Br = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

Neuerdings kommt auch absolut reines synthetisches Phenol in den Handel.

24. *Naphtol.* Von den beiden isomeren α- und β-Naphtol findet letzteres die bei weitem grössere Verwendung und kommt fast chemisch rein (Schmelzpunkt 122°, Siedepunkt 285 bis 286°) in Form von farblosen geschmolzenen Massen mit krystallinischer Structur in den Handel. Die α-Modification, welche weniger rein zu sein pflegt, schmilzt bei 95° und destillirt bei 278 bis 280°. Die Untersuchung beschränkt sich bei beiden Verbindungen auf Controle des Schmelzpunktes und Bestimmung der in Alkalihydroxyd unlöslichen Bestandtheile (Dinaphtyloxyd). Die letzteren ermittelt man durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und Verdunsten desselben.

Die Natriumsalze der β-Naphtoldisulfosäuren (Salz R und G), welche neuerdings von den Anilinfabriken dargestellt und an die Farbenfabriken geliefert werden, untersucht man durch einen Probeversuch (Einwirkung von Diazoxylol) und Vergleichung des erhaltenen Farbstoffs in Bezug auf Nüance und Farbkraft.

25. *Resorcin.* Das Handelsproduct ist meistens sehr rein; es schmilzt bei 110°, während der Schmelzpunkt der chemisch reinen Verbindung bei 118° liegt. Die Bestimmung desselben, die Destillation, sowie des in Wasser unlöslichen Rückstandes reicht für die technische Prüfung aus.

26. *Anthrachinon* pflegt mit einem Reingehalt von 95 bis 99 Proc. in den Handel gebracht zu werden. Ausser der Bestimmung des Schmelzpunktes (277°) und der Prüfung auf vollständige Flüchtigkeit ist eine weitere Untersuchung auf Verunreinigungen, die nöthigenfalls, wie unter „Anthracen“ S. 514 angegeben, auszuführen ist, selten erforderlich.

B. Farbstoffe.

a) Dem Pflanzen- und dem Thierreich entstammende Farbstoffe.

1. *Krapp.* Der Krapp stellt ein gelbbraunes oder bräunlichrothes Pulver dar; die unzerkleinerten Wurzeln (Alizari) werden nur selten in den Handel gebracht. Dem Krapp sind oft unorganische und organische Substanzen als Verfälschung zugesetzt; es werden ihm Sand, Thon, Ziegelmehl, Ocker, ferner gewisse Farbhölzer (Rothholz, Blauholz, Gelbholz, Sandelholz u. s. w.), gerbstoffhaltige Materialien (Schmack u. s. w.),

Sägespäne, Kleie, gebrauchter Krapp u. s. w. beigemischt. Dem directen Nachweis solcher Zusätze ist in den meisten Fällen eine Bestimmung des Färbevermögens der betreffenden Farbdroguen vorzuziehen; jedenfalls muss eine solche stets mit der qualitativen Untersuchung in Verbindung gebracht werden. Da aber die chemische Untersuchung in den meisten Fällen nur sehr ungenügende Resultate giebt und da ferner die Ausführung zum Theil eine ziemlich schwierige und zeitraubende Arbeit ist, so sucht sich der Praktiker am ehesten durch Probefärben über die Qualität seines Farbmaterials Aufschluss zu verschaffen.

Verfälschungen. Die mineralischen Beimengungen sind oft durch blosses Aufschlämmen in Wasser zu entdecken; eine Aschenbestimmung kann ebenfalls Aufschluss geben; guter Krapp hinterlässt nicht mehr als 6 bis 9 Proc. Asche. — Von den organischen Beimischungen können einzelne durch das Mikroskop erkannt werden, andere sind durch folgendes Verfahren nachzuweisen. Man präparirt ein Stück Papier mit einer Zinnchloridlösung von 2° B., ein anderes mit einer Lösung von Eisenchlorür (etwa 2° B.). Hierauf bestreut man die noch feuchten Papierstücke mit dem zu prüfenden Krapppulver und beobachtet nach Verlauf von etwa 20 Minuten die auf den Papierstreifen erzeugten Flecke. Auf dem mit Zinnchlorid präparirten Papiere färbt Krapp gelblich, Rothholz carmoisin, Blauholz violet, Gelbholz gelb. Das mit Eisenchlorür behandelte Papier erhält durch gerbsäurehaltige Materialien blauschwarze Flecke.

Wassergehalt. Dieser wird ermittelt, indem man etwa 10 g einer gut gewählten Durchschnittsprobe im Luftbade bei 100° bis zu constantem Gewicht trocknet.

Färbevermögen. Die Bestimmung der Farbkraft des Krapps geschieht am einfachsten durch Probefärben, bei dessen Vornahme man sich thunlichst an diejenigen Verhältnisse zu halten hat, welche bei der Verwendung im Grossen berücksichtigt werden müssen. Zur Ausführung des Probefärbens benutzt man zweckmässig einen Kupfer- oder Eisenblechkessel, welcher mit Dampf geheizt werden kann. Derselbe wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und ist mit einem Deckel versehen, der eine Anzahl runder Oeffnungen hat. Diese dienen zum Einsetzen der Färbegefässe (Kupfercylinder oder Bechergläser von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt). In die Färbegefässe wird der abgewogene Krapp mit je 500 ccm destillirtem Wasser und dem betreffenden Zeugstück gebracht, hierauf erhitzt man etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 70° und schliesslich noch kurze Zeit zum Kochen. Alsdann werden die Proben gewaschen, getrocknet, in einem Seifenbade von etwa 3 g Seife, $1^1/_2$ g Soda, 1 Liter Wasser kurze Zeit gekocht und dann gewaschen. Nachher bringt man sie in ein Bad von 3 g Seife, 0,5 g Zinnchlorür, 1 Liter Wasser, erwärmt $^1/_4$ Stunde und trocknet nach erfolgtem Waschen. Durch diese Operation werden gewisse andere rothe Farbstoffe, die dem Krapp verfälschender-

weise beigemischt sein könnten (Farbstoff des Rothholzes), zerstört. — Eine namentlich für den Färber einfache Methode, den Werth einer Krappsorte festzustellen, besteht in der Vergleichung mit einer als gut erkannten Sorte. Man wägt 0,5 bis 1 g des zu prüfenden Krapps und die gleiche Menge von einer erprobten Waare ab, stellt zwei Färbeflotten her, färbt diese unter genau denselben Bedingungen aus und vergleicht die Tiefe, Reinheit u. s. w. der beiden erhaltenen Farbmuster.

Verhalten des Farbstoffs auf der Faser. Die mit Krapp erzeugten Farben zeichnen sich durch einen hohen Grad von Echtheit aus; sie werden durch Reagentien weniger angegriffen als die übrigen rothen Farben. Bei Behandlung mit Seife wird die Farbe lebhafter. Durch alkalische Flüssigkeiten (Sodalösung, Ammoniak) wird kaum eine Aenderung hervorgerufen; charakteristisch ist das Verhalten gegen eine Lösung von Aluminiumsulfat. Wird ein mit Krapp gefärbtes Zeugstück mit derselben gekocht, so wird der Farbstoff abgezogen und die erhaltene Lösung zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Künstliches Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin geben keine fluorescirende Lösungen; künstliches Purpurin ruft hingegen mit Aluminiumsulfatlösungen ähnliche Erscheinungen wie Krapp hervor. Krapp wird wenig mehr verwendet.

Krapppräparate, z. B. Garancine, werden ähnlich wie der Krapp untersucht. Krappextract wie künstliches Alizarin durch Probedrucken.

Die künstlichen Alizarine, durch welche der Krapp jetzt ersetzt wird, werden in der gleichen Weise durch Probefärben geprüft.

2. *Rothholz.* Das Rothholz kommt in derben Stücken, geraspelt oder in Pulverform in den Handel. Seine Güte wird durch Probefärben bestimmt; die erhaltenen Farbmuster werden mit der Musterscala verglichen. Zur Ausfärbung stellt man sich ein Färbebad her (1 g in $^1/_2$ Liter Wasser) und erwärmt in demselben ein gewogenes oder gemessenes Wollstück etwa $^1/_2$ Stunde zum Sieden unter Anwendung einer entsprechenden Beize.

Rothholzextract. Derselbe kommt als feste Masse oder in Form einer dickflüssigen Brühe von 20 (oder mehr) Grad Beaumé in den Handel und wird wie das Rothholz durch Probefärben oder durch Vornahme von Druckproben untersucht. — Die flüssigen Extractsorten sind auf das specifische Gewicht zu prüfen, wodurch jedoch Verfälschungen mit Melasse nicht zu erkennen sind.

Verhalten des Farbstoffs auf der Faser. Behandelt man mit Rothholz gefärbte Stoffe mit Seifenlösung, so wird viel Farbstoff abgezogen und die Lösung nimmt eine bläulichrothe Färbung an. Durch Einlegen der Stoffe in Sodalösung oder in Ammoniak wird ebenfalls Farbstoff abgelöst; dasselbe bewirkt Aluminiumsulfatlösung; Schwefligsäure bleicht die abgezogene Farblösung. Kochende Essigsäure, eine Lösung von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser ziehen den Farbstoff

mit gelber Farbe ab. Beim Befeuchten mit Citronensaft oder Citronensäure wird der Stoff gelbroth.

3. *Santelholz.* Das Santelholz (Holz von *Pterocarpus santalinus*) findet sich im Handel in Form von grösseren Blöcken, die innen blutroth, äusserlich braunroth gefärbt erscheinen; es wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Von der Faser zieht Aluminiumsulfat Farbstoff ab; diese Lösung wird durch Schwefligsäure gebleicht. Essigsäure oder Weingeist ziehen den Farbstoff mit gelbrother Farbe ab.

4. *Safflor.* Die Blüthen der Färberdistel (*Carthamus tinctorius*) und Safflorcarmin werden durch Probefärben geprüft. Zur Herstellung der Färbeflotte versetzt man eine abgewogene Menge der zu prüfenden Drogue mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat. Die erhaltene Farbstofflösung wird mit einer Säure (Weinsteinsäure, Schwefelsäure, Citronensäure, Essigsäure) neutralisirt und kann hierauf zum Färben benutzt werden. Baumwolle und Seide werden direct ohne vorhergehendes Beizen gefärbt.

Verhalten auf der Faser. Durch Kochen mit Seifenlösung ($^1/_2$ Proc. Gehalt) wird die Faser entfärbt. Weingeist zieht den Farbstoff ab, ebenso eine wässerige Lösung von Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung nimmt Wolle keinen Farbstoff auf.

5. *Indigo.* Der Handelsindigo stellt meistens cubische Stücke von tiefblauer bis purpurvioleter Farbe dar. Die Stücke sind leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos, zeigen matten, erdigen Bruch und liefern beim Reiben mit einem harten Körper einen kupferrothen Strich. Der Wassergehalt wird in bekannter Weise, mineralische Beimengungen, Eisenoxyd, Thon, Sand u. s. f., werden in der Asche bestimmt.

Die dem Indigo betrügerischer Weise zugesetzten Substanzen, deren Anwesenheit sich durch eine Aschenbestimmung nicht erkennen lässt, sind zahlreich. Stärkemehl lässt sich nachweisen, wenn man den Indigo mit Wasser auskocht und die filtrirte Lösung mit Jodlösung versetzt oder zu einer durch verdünnte, heisse Salpetersäure entfärbten Indigolösung etwas Jodkalium hinzufügt; die im letzteren Falle durch Reduction der Salpetersäure entstandene Untersalpetersäure macht aus dem Jodkalium Jod frei, welches mit Stärke jene blau gefärbte Verbindung bildet. Eine Beimischung von Gummi macht sich durch die schleimige Beschaffenheit des wässerigen Indigoauszuges bemerkbar. Harzige Stoffe können durch Alkohol extrahirt werden. Blauholzfarbstoff ist in Oxalsäure löslich und bildet auf Zusatz von Natriumaluminat zu der filtrirten Lösung einen blauen Niederschlag. Berlinerblau wird durch Kochen mit Natronlauge zersetzt; im Auszuge kann nach Neutralisation mittelst einer Säure und Zusatz irgend eines Eisenoxydsalzes das Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Farbstoffbestimmung. Zur Werthbestimmung des Indigos existiren eine grosse Anzahl von Methoden, von denen jedoch nur einige praktische Verwerthung gefunden haben. Dr. E. von Cochenhausen[1]) hat eine vorzügliche Zusammenstellung der meisten analytischen Verfahren veröffentlicht; wir entnehmen derselben die wichtigsten.

Bestimmung mittelst des specifischen Gewichtes. Leuchs[2]) hat vorgeschlagen, den Werth des Indigos durch sein specifisches Gewicht zu bestimmen, indem er annahm, dass farbstoffarme Indigosorten ein hohes, farbstoffreiche ein niederes specifisches Gewicht haben. Durch eine Reihe von Versuchen glaubte er die Richtigkeit bewiesen zu haben. Depierre untersuchte einige Proben von Indigo aus Pondichery und fand bei einer Probe, welche ein specif. Gewicht von 1,39 hatte, einen Farbstoffgehalt von 38 Proc., eine zweite Probe bei einem Farbstoffgehalt von 40 Proc. hatte ein specif. Gewicht von 1,60. Diese Versuche sprechen genügend für die Unrichtigkeit obiger Annahme.

Bestimmung durch Wägen. Stein[3]) behandelt 0,2 g Indigo mit 20 ccm Theeröl, filtrirt durch ein gewogenes Filter, und wäscht mit 30 ccm Theeröl aus; der Rückstand auf dem Filter besteht aus Indigoleim und Mineralbestandtheilen. In der Lösung können Indigoblau und Indigoroth mittelst Aether abgeschieden werden.

Schützenberger[4]) extrahirt eine abgewogene Menge Indigo nach einander mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien; von dem Gewichte des trockenen Rückstandes (Indigoblau, mineralische Stoffe) wird das Gewicht der durch Glühen desselben erhaltenen Asche abgezogen.

Ullgren[5]) und Leuchs[6]) behandeln 10 g Indigo mit 30 g Eisenvitriol, 35 g Kalk und etwa 3 Liter Wasser in einer luftdicht verschliessbaren Flasche, deren Volumen vorher ermittelt worden ist, und welche von der Küpenflüssigkeit vollständig angefüllt wird. Wenn die Reduction des Indigblaus eingetreten ist, wird aus 100 ccm der klaren Lösung das Indigweiss durch Salzsäure abgeschieden, durch Luft in Indigblau übergeführt, der Niederschlag filtrirt und mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Rau[7]) reducirt den Indigo mit Natronlauge und Traubenzucker nach dem Verfahren von Fritzsche wie folgt:

1,5 bis 2 g Indigo werden in eine $^{1}/_{4}$ Liter fassende Erlenmeyer'sche Kochflasche gebracht, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist. Durch eine Bohrung geht eine rechtwinklig gebogene mit einem Hahn versehene Glasröhre, die kurz unter dem Pfropfen endigt;

[1]) Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie, Nr. 8, III. Jahrg., S. 406 etc.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1871, **4**, 349.
[3]) Stein, Die Prüfung der Zeugfarben.
[4]) Schützenberger, Die Farbstoffe **2**, 526.
[5]) Dingler's pol. Journ. **179**, 457.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. **105**, 107.
[7]) Journ. Americ. Chem. Soc. **7** (1885), 16.

durch die andere Bohrung führt ein heberartig gebogenes Glasrohr, welches in einiger Höhe über dem Boden der Kochflasche in ein Trichterchen endigt und mit Glaswolle lose zugestopft ist. Nachdem das Gewicht des Apparates bestimmt worden ist, fügt man zum Indigo 15 bis 20 ccm vierzigprocentige Natronlauge, 60 ccm Wasser und 125 ccm Alkohol (90 proc.) und 3 bis 4 g Traubenzucker, wägt den Apparat und erwärmt vorsichtig, ohne den Alkohol verflüchtigen zu lassen. Nachdem der Indigo reducirt ist, lässt man durch das Heberrohr einen Theil der klaren Flüssigkeit in ein Becherglas fliessen, wobei durch das mit einem Glashahn versehene Winkelrohr Kohlensäure oder Leuchtgas geleitet wird; das Gewicht der Flüssigkeit bestimmt man durch Zurückwägen. Durch die klare Flüssigkeit im Becherglase wird zuerst Kohlensäure und dann Luft geleitet, wodurch Indigoblau und Indigoroth ausgeschieden werden. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Rawson [1]) reducirt mit hydroschwefligsaurem Natron wie folgt:

1 g fein gepulverter Indigo wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und mit 500 ccm Kalkwasser in eine Flasche gebracht, welche mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die Oeffnungen des Stopfens gehen ein am äusseren Ende mit einem Hahn verschlossenes Heberrohr, ein mit Hahn versehenes Trichterrohr und ein kurzes, mit der Leuchtgasleitung verbundenes Glasrohr. Nachdem der Inhalt der Flasche auf 80° erwärmt und die Luft durch Leuchtgas verdrängt worden ist, lässt man 200 ccm einer mittelmässig concentrirten hydroschwefligsauren Natronlösung durch das Trichterrohr zufliessen, man erhitzt auf 90°. Der Apparat ist vor und nach dem Einfüllen der Lösungen gewogen worden. Man lässt nun erkalten, dann lässt man einen Theil der klaren Flüssigkeit durch den Heber in ein abgewogenes Gefäss laufen, wägt dasselbe, versetzt mit verdünnter Salzsäure und verwandelt das abgeschiedene Indigweiss durch Einblasen von Luft in Indigblau, welches auf einem abgewogenen Filter lange mit heissem Wasser ausgewaschen wird; bei 110° wird dann getrocknet und gewogen.

Durch Extrahiren dieses Niederschlages (Indigoblau und Indigoroth) mittelst Alkohol im Extractionsapparat kann man das Indigroth für sich gewinnen und bestimmen.

Mittenzwei [2]) bestimmt volumetrisch diejenige Menge von Sauerstoff, welche zu der Oxydation des aus einer gewogenen Menge Indigo dargestellten Indigweiss erforderlich ist.

Nach Leuchs' [3]) Versuchen sind 46,29 ccm mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoffs bei 760 mm Druck und 17° C. nöthig, damit 1 g

[1]) Chem. News 51, 255.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 91, 87.
[3]) Ibid. 105, 107 u. 108.

Indigblau aus Indigweiss entsteht. Er lässt 50 ccm der, wie vorher erwähnten, mit Eisenvitriol und Kalk dargestellten Küpenflüssigkeit in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Eisenammoniakalaun einfliessen. Die Umwandlung des Indigweiss zu Indigblau tritt sofort ein unter Reduction einer dem entstandenen Indigblau entsprechenden Menge von Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Das letztere wird, nachdem das Indigblau abfiltrirt worden ist, durch Zehntel-Normallösung von chromsaurem Kali bestimmt. Diese Methode dürfte kaum brauchbare Resultate geben, da jedenfalls zur Darstellung von Indigweiss ein Ueberschuss an Eisenoxydulsalz genommen werden muss; giesst man dann von dieser Lösung in die Eisenammoniakalaunlösung und bestimmt man das gebildete Eisenoxydul, so wird man in Folge des schon früher vorhandenen Eisenoxyduls unbedingt zu hohe Resultate erhalten.

Colorimetrische Methoden. Mohr[1]) löst 1 g Indigo in 20 bis 30 g Schwefelsäure von 66° Bé. und lässt sechs bis acht Stunden an einem warmen Orte stehen; ist Lösung eingetreten, so verdünnt man auf circa $^1/_2$ Liter und filtrirt durch ein angenässtes Filterpapier. Nachdem dasselbe gut nachgewaschen, verdünnt man das Filtrat auf 1 Liter. Auf gleiche Weise löst man 1 g reines Indigblau. Die so erhaltenen Lösungen werden verglichen.

Houton-Labillardière[2]) giebt die Lösungen in Röhren von 20 mm Weite und 350 mm Länge. Wenn die eine Flüssigkeit dunkler erscheint als die andere, so setzt man zu derselben so lange kleine Mengen von Wasser zu, bis die Flüssigkeiten in beiden Gefässen gleich stark gefärbt erscheinen. Die Gefässe sind mit einer Theilung versehen, so dass man die Menge des zugesetzten Wassers ablesen und daraus den Farbwerth des Indigos berechnen kann.

K. Vierordt und G. Krüss[3]) bestimmen den Indigofarbstoff spectralanalytisch, indem sie ein continuirliches Spectrum durch eine 1 ccm dicke Flüssigkeitsschicht von reiner Indigosulfosäure (1 mg im Liter) beobachten und dann suchen, welche Concentration der zu untersuchenden Indigolösung zu geben ist, um das gleiche Spectrum zu erhalten. C. H. Wolff[4]) bewies später die Ungenauigkeit dieser Untersuchungsmethode.

Oxydationsmethoden. Die meisten der angewandten Werthbestimmungsmethoden bestehen darin, dass man die Indigblausulfosäure mit einem Oxydationsmittel in wässeriger Lösung zerstört. Die dabei verbrauchte Menge Oxydationsflüssigkeit, deren Titer vorher auf reines Indigoblau oder besser auf einen Indigo von bekannter Güte eingestellt worden ist, dient als Maass.

Wären dem Indigo weder andere organische, noch mineralische Substanzen beigemengt, die reducirende Wirkung ausüben, so wären diese

---

[1]) Mohr's Titrirmethoden von Classen. VI. Aufl., S. 800.
[2]) Vierordt, Anwendung des Spectralapparates zur quant. chem. Analyse. Tüb. 1873.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **23** (1884), 29. — [4]) Chem. News **51**, 255.

Untersuchungsmethoden jedenfalls die bequemsten und die richtigsten. In allen Indigosorten des Handels und in allen minderwerthigen Carminen sind immer solche Stoffe vorhanden, die ebenfalls auf Oxydationsmittel einwirken. Um diesen Fehler zu vermeiden, setzt Rawson[1]) zu 50 ccm der in der vorgeschriebenen Weise dargestellten Indigosulfosäure 50 ccm Wasser und 30 g Kochsalz, die dadurch abgeschiedene Sulfosäure wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit einer halb gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit etwas Schwefelsäure versetzt und titrirt. Die Resultate bedürfen einer kleinen Correctur, da die Indigosulfosäure immerhin etwas in Kochsalzwasser löslich ist. Die Correctur bleibt die gleiche, wenn man immer genau gleichmässig arbeitet. Aus Versuchen von Skalweit[2]) geht hervor, dass eine Verdünnung von 1 : 10000 die vortheilhafteste ist.

F. Mohr[3]) titrirt in dieser Verdünnung mit Zehntel-Normalchamäleonlösung. Der Zusatz erfolgt tropfenweise; zuerst bemerkt man keine Veränderung der blauen Farbe, nach und nach geht aber die blaue Färbung in Grün über, wird dann heller und bildet hierauf ein schmutziges Gelb und zuletzt ein schwaches Braun. Die Oxydation der Indigosulfosäure ist nun beendet. Setzt man darauf noch etwas Permanganat zu, so wird die Flüssigkeit heller, ohne dass eine Rothfärbung eintritt, weil wahrscheinlich eine weitere Oxydation erfolgt, die keine sichtbare Erscheinung bietet; es ist deshalb rathsam, gleich bei der oben bemerkten Erscheinung bezw. Färbung anzuhalten. Nach Mohr[4]) können 316,2 Thle. $KMnO_4$ 752 Thle. Indigblau oxydiren. Dr. E. von Cochenhausen fand durch Versuche diese Daten bestätigt.

Berthollet[5]), Schlumberger[6]) und Bolley[7]) verwenden als Oxydationsmittel Chlor, Bolley in Form von chlorsaurem Kali, er titrirt in eine salzsaure Lösung von Indigosulfosäure. Schlumberger verwendet Chlorkalk, Berthollet Chlorwasser. Penny[8]) titrirt mit saurem chromsaurem Kali die Indigosulfosäure in salzsaurer Lösung; hierbei ist das Ende der Reaction sehr schwer zu erkennen. Bei allen Methoden, bei welchen Chlor als Oxydationsmittel dient, beobachtet man die Eigenthümlichkeit, dass die Flüssigkeit, obwohl sie noch deutlich grün gefärbt ist, doch schon nach Chlor riecht. Wenn alsdann nach einiger Zeit die grüne Farbe verschwunden ist, kann man wiederum eine ziemliche Menge von Indigolösung hinzufügen, bevor eine dauernde Blaufärbung eintritt.

---

1) Chem. News **51**, 255.
2) Repert. analyt. Chem. **4**, 247.
3) Dingler's polyt. Journ. **132**, 363.
4) Mohr, Titrirmethoden, IV. Aufl., 1874, S. 712.
5) Dingler's polyt. Journ. **84**, 369.
6) Ibid. **84**, 369.
7) Ibid. **119**, 114.
8) Ibid. **128**, 208.

Ullgren[1]) oxydirt mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. 1 g Indigo wird in 20 ccm concentrirter H_2SO_4 gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden in einer Porcellanschale mit 1 Liter Wasser verdünnt und mit 20 ccm gesättigter Sodalösung neutralisirt; man fügt alsdann so lange eine Lösung von 2,5115 g rothem Blutlaugensalz in 1 Liter Wasser hinzu, bis alle Blaufärbung verschwnnden ist und die Flüssigkeit ein graugelbes Ansehen zeigt. Da nach Ullgren 1 g Indigoblau durch 5,023 g Ferricyankali entfärbt wird, so zeigt 1 ccm Oxydationsflüssigkeit 0,5 mg Indigblau an.

Nach Skalweit[2]) giebt das Oxydationsverfahren mit Salpetersäure genügende Resultate, wenn man mit verdünnter Salpetersäure titrirt; die erhaltenen Resultate müssen mit denjenigen von reinem Indigoblau verglichen werden.

Reductionsmethode. Ganz gute Resultate soll die von Bernthsen und Drews[3]) vorgeschlagene Methode vermittelst hydroschwefligsaurem Natrium geben.

Werthbestimmung durch Probefärben (Dr. E. von Cochenhausen). Will man den Farbwerth eines Indigos durch Probefärben bestimmen und kommt dies sehr oft vor, so stellt man sich am besten eine Scala von mit verschiedenen Quantitäten Indigo ausgefärbten Wollmustern dar. Man löst 1 g reines Indigoblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. und verdünnt auf 1 Liter. Von dieser Lösung bringt man 1, 2, 3, 4, 5 .... 16, 17, 18, 19, 20 ccm in 20 Kochgefässe, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser Farbbäder, unter allmäliger Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen eine Probe von Wollgarn oder einem feinen Wollgewebe, welches getrocknet genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig durch eine lauwarme 1 proc. Lösung von kohlensaurem Ammonium entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $^3/_4$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun entfärbt sind, genommen, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden neben einander gelegt eine Farbenscala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt.

Will man nun irgend einen Indigo untersuchen, so verwandelt man 1 g einer guten Durchschnittsprobe in Indigosulfosäure, wie oben angegeben worden ist, und verdünnt auf 1 Liter. Davon werden 20 ccm mit 500 ccm Wasser verdünnt, worauf man 5 g Wollgarn unter gleichen Bedingungen wie für die Typen färbt. Nach einiger Uebung findet man dann leicht, mit welchem Muster der Farbenscala die gewaschene und getrocknete Probe übereinstimmt. Wenn z. B. das Muster in einer Färbung

---

1) Dingler's polyt. Journ. **179**, 457.
2) Ibid. **128**, 208.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880, S. 2283.

mit Nr. 13 der Scala übereinstimmt, so haben 20 ccm Lösung des untersuchten Indigos denselben Wirkungswerth gehabt wie 13 ccm der mit reinem Indigoblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält 65 Proc. reines Indigoblau. Das Probefärben kann nicht nur zur Ermittelung der Ausgiebigkeit, sondern auch zur Vergleichung des Farbtones und der Nüance angewendet werden, da man sehr leicht wahrnehmen kann, ob zwei Färbungen gleich sind oder ob die eine unreiner erscheint. In der Untersuchung von Indigo macht sich namentlich bei einer Vergleichung der Muster bei Lampenlicht die Anwesenheit anderer Farben geltend. So erscheint Blau, welches kleine Mengen Roth oder Grün enthält, deutlich violet oder blaugrün.

Die beste Untersuchungsmethode des Indigos ist die Titrirung der schwefelsauren Lösung mittelst Hydrosulfit, vergleichsweise mit einem Typ.

Indigocarmin wird durch Probefärben geprüft; ferner ist eine Trockengehalts- und Aschenbestimmung zu empfehlen. Indigocarmin wird häufig mit künstlichen blauen Farbstoffen: Rosanilinblau, Victoriablau u. s. w. verfälscht. Um diese Theerfarben nachzuweisen, färbt man ein Muster auf Seide aus und kocht dasselbe nachher wiederholt mit Wasser aus. Indigocarmin wird vollständig abgezogen, während die künstlichen Blaus haltbar sind.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Natriumhydroxyd, Ammoniak oder siedendes Wasser mit blauer Farbe abgezogen; Zinnchlorürlösung oder Chlorkalklösung bleichen ihn.

6. *Blauholz.* Das Holz des Blauholzbaumes (*Haematoxylon Campechianum*) kommt in grossen Stücken, geraspelt oder gepulvert in den Handel und wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch verdünnte Salzsäure mit rother Farbe abgezogen, die entstehende rothe Lösung wird durch Schwefligsäure gebleicht. Durch Chlorkalklösung wird der Farbstoff zerstört.

Blauholzextract kommt als dickflüssige Lösung von 20 bis 30° B. oder in Stücken im Handel vor. Die Prüfung geschieht durch Probefärben oder Drucken. Das specifische Gewicht der dünnflüssigen Extracte wird wie beim Rothholzextract bestimmt.

7. *Orseille*, *Persio.* Rohstoff. Man ermittelt den Gehalt des Rohstoffes (gewisser Flechten, namentlich Roccella und Lecanora) an farbstoffliefernder Substanz (Flechtensäuren resp. Orcin) in verschiedener Weise.

a) 100 g einer Durchschnittsprobe werden etwa zehn Minuten lang mit kalter Kalkmilch macerirt. Dann filtrirt man, giesst den Rückstand aus und wiederholt dieselbe Behandlung. Durch Uebersättigen der Filtrate mit Salzsäure fallen die Flechtensäuren aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht, trocknet und wägt.

b) Eine abgewogene Menge der Flechten wird mehrere Male mit verdünnter Natronlauge oder mit Kalkmilch je einige Minuten macerirt, die erhaltenen Lösungen werden gemischt, filtrirt und mit Chlorkalk oder Natriumhypochloritlösung titrirt.

Man setzt aus einer Bürette zum alkalischen Flechtenauszuge nach und nach und unter jedesmaligem gutem Umrühren so viel Titrirflüssigkeit, als noch blutrothe Färbung, welche aber schnell wieder verschwindet, auftritt. Die Anzahl Cubikcentimeter, welche jeweils verbraucht werden, giebt den Werth der Flechte an.

Erzeugniss. Um Zusätze von Blauholz- und Rothholzextract nachzuweisen, versetzt man die verdünnte Orseillelösung mit Essigsäure und Zinnchlorürlösung und erhitzt zum Kochen. War die Orseillelösung rein, so findet beinahe vollständige Entfärbung statt; war Rothholzextract zugesetzt, so bleibt die Lösung roth; ist Blauholzextract anwesend, so erhält man eine blaugraue Lösung. Eine weitere Untersuchung hat durch Probefärben oder Drucken auf Seide oder Wolle stattzufinden.

Verhalten auf der Faser. Auf dieser wird die Farbe durch Salzsäure heller gelbroth gefärbt, durch eine Mischung von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser gebleicht und durch Ammoniak ins Blauviolete gezogen.

8. *Gelbholz* (Holz von *Morus tinctoria*) kommt in grossen Stücken oder geraspelt in den Handel und wird durch Probefärben geprüft.

Gelbholzextract stellt feste Stücke oder einen dicken Syrup (von etwa 20° B.) dar. Prüfung wie beim Rothholzextract S. 528.

Verhalten auf der Faser. Von dieser wird der Farbstoff durch eine Lösung von Aluminiumsulfat abgezogen, die Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz, welche selbst bei starker Verdünnung sichtbar bleibt.

9. *Quercitron* und *Flavin* (ersteres Rinde von der Färbereiche, *Quercus tinctoria*, letzteres ziemlich reines Quercetin) stellen gelbe bis bräunlichgelbe Pulver dar und werden durch Färbeversuche geprüft. — Gewisse mineralische Beimengungen (Thon, Sand u. s. w.) sind durch eine Aschengehaltsbestimmung zu finden; ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt wird durch Ermittelung der Trockensubstanz entdeckt.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff zeigt im Allgemeinen die Reactionen des Gelbholzes; er wird durch Aluminiumsulfatlösung abgezogen; die entstehende Lösung fluorescirt jedoch nicht. (Unterschied von Gelbholz.)

Quercitronextract wird meistens als dickflüssige Brühe von 20° B. oder in festen Stücken in den Handel gebracht. Die Prüfung ist wie bei Rothholzextract vorzunehmen.

10. *Kreuzbeeren* (die Früchte mehrerer Rhamnusarten) sind durch Probefärben zu prüfen.

Verhalten auf der Faser. Giebt ähnliche Reactionen wie der Farbstoff der Quercitronrinde.

Kreuzbeerenextract stellt eine braungelbe Flüssigkeit von etwa 20° B. dar. Prüfung wie beim Rothholzextract.

11. *Fisetholz* (das Holz vom Perrückenbaum, *Rhus cotinus*) wird durch Probefärben geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff verhält sich ähnlich den mit Quercitronrinde erzeugten Farben. Charakteristisch ist, dass Natriumhydroxyd sowohl wie rauchende Salzsäure eine orangerothe Färbung erzeugen.

12. *Curcuma* (die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda*) wird durch Färbeversuche geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Weingeist abgezogen; durch Einlegen in Ammoniak entsteht eine braunrothe Färbung; kocht man den Stoff mit einer halbprocentigen Seifenlösung, so findet Bräunung statt; durch Säuren wird die Farbe wieder in Gelb verändert.

13. *Wau* (Gelbkraut, *Reseda luteola*) ist durch Probefärben zu untersuchen.

Wauextract wird wie Gelbholzextract durch Probedruck geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie die Quercitronfarben, ist aber seifen- und lichtechter.

14. *Orlean* (das Mark der Früchte des Orleanbaumes, *Bixa orellana*) kommt als bräunlichrother Teig oder in Form von festen, viereckigen oder runden Kuchen in den Handel. — Bringt man etwas von dem Teig mit englischer Schwefelsäure in Berührung, so entsteht eine indigblaue Farbe, unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine mehr grünliche oder schwarze Färbung. Er wird ausserdem durch Färbeversuche geprüft.

Verhalten auf der Faser. Der Farbstoff wird durch Ammoniak wenig verändert. Seifenlösung färbt etwas dunkler; verdünnte Salpetersäure bewirkt allmälig Bleichung; Schwefelsäure bläut.

15. *Cochenille* (die getödteten und getrockneten Körper der Weibchen der Nayalschildlaus, *Coccus cacti*) kommt in mehreren Abarten in dem Handel vor. Je nach der Farbe unterscheidet man schwarze oder Zacatill-Cochenille, graue oder silberfarbene Cochenille und röthliche Cochenille. Sämmtliche Arten können mit mineralischen Beimengungen, mit Orseille, Rothholz, mit bereits vom Farbstoff befreiten Insectenkörpern verfälscht sein.

Mineralische Beimengungen können durch Aufschlämmen, wobei sie zusammen mit einem Fett (Cococrin) weggespült werden, von dem Insect entfernt und weiter untersucht werden; in den meisten Fällen wird auch eine Aschenbestimmung Aufschluss geben.

Farbstoffbestimmung geschieht durch Probefärben. Andere Methoden, namentlich solche, welche sich auf Zerstörung des Cochenillefarbstoffs durch oxydirende Substanzen gründen (Chlorkalk, Ferrikaliumcyanid, Kaliumpermanganat), sind vorgeschlagen worden, finden jedoch selten Anwendung. Eine Verfälschung mit Rothholz kann nach Persoz dadurch erkannt werden, dass man einer verdünnten Cochenilleabkochung Kalkwasser hinzufügt. Bei reiner Cochenille tritt vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, während dieselbe bei Anwesenheit von Brasilin eine mehr oder minder bläuliche Färbung behält. Tränkt man mit der Abkochung einen Streifen Kattun und führt ihn hernach durch eine erwärmte Lösung von Kaliumbichromat, so entsteht, falls Brasilin zugegen ist, eine ziemlich intensive schwarze Färbung.

Verhalten auf der Faser. Aluminiumsulfat zieht den Farbstoff ab; die erhaltene Lösung fluorescirt nicht und wird durch Schwefligsäure nicht gebleicht. Lösungen von Seife, Soda und Ammoniak lösen den Farbstoff mit rothvioleter Farbe ab; durch Kochen mit Eisessig erhält man eine gelbrothe Lösung.

Ammoniakalische Cochenille ist wie Cochenille zu prüfen.

16. *Kermesbeeren* (die getrockneten Körper der Weibchen von *Coccus Ilicis*) und

17. *Lack-Dye* (die Ausschwitzungen der *Coccus lacca* oder *ficus*) werden wie Cochenille geprüft.

b) Künstliche organische Farbstoffe (Theerfarbstoffe).

Qualitative Untersuchung. Ueber die qualitative Analyse der im Handel vorkommenden Theerfarbstoffe ist von E. Weingärtner[1]) eine ausführliche Arbeit erschienen, welche die Ref. nachstehend in fast unverkürzter Form zum Abdruck bringen. Dieselbe lehnt sich an die im Januar 1886 von Otto N. Witt[2]) veröffentlichte Arbeit über die Untersuchung der in Wasser löslichen künstlichen Farbstoffe an, gestattet aber ausserdem die leichte und sichere Erkennung der in Wasser unlöslichen und der pastenförmigen Producte.

Durch einige einfache Reactionen theilt Weingärtner die Farbstoffe in Gruppen und giebt nachher die Verfahren an, wie die Glieder jeder einzelnen Gruppe zu unterscheiden und zu charakterisiren sind.

Zur leichteren Uebersicht sind die Reactionen in Tabellen zusammengestellt, in der Art derjenigen, wie sie in der qualitativen Analyse der Mineralstoffe mit Erfolg angewendet werden.

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, Décembre 1886 und Chemikerzeitung 1887, Nr. 10 und 12.

[2]) Chemische Industrie, Januar 1886.

1) *Erkennung von Farbstoffgemischen.* Die handelsüblichen künstlichen Farbstoffe sind, obgleich unter einem bestimmten Namen bekannt, öfters Gemische zweier oder mehrerer Individuen. Es ist deshalb vor Beginn der qualitativen Analyse unbedingt nothwendig, sich zu überzeugen, ob Gemische vorhanden sind, weil in diesem Fall die Reactionen nur undeutlich und verworren auftreten und zu falschen Resultaten führen würden.

Die mechanischen Gemische lassen sich fast immer auf folgende Weise erkennen: Man bringt eine Spur von dem zu untersuchenden Farbstoffpulver auf ein Stückchen Filtrirpapier, hält ein zweites Stückchen angefeuchtetes Filtrirpapier im rechten Winkel gegen dasselbe und bläst auf den Farbstoff. Dadurch werden einzelne Farbstoffkörner gegen das angefeuchtete Filtrirpapier geschleudert und lösen sich dort in Form strahliger und welliger Zeichnungen auf. War das Product ein einheitlicher Farbstoff, so sind alle Flecken von gleicher Farbe, lag aber ein Gemisch vor, so unterscheidet man deutlich jeden einzelnen Farbstoff und kann sogar einen Schluss auf die quantitative Zusammensetzung des Productes ziehen. Die Azofarbstoffe, die in Massen unter den verschiedensten Namen und Marken vorkommen, sind nicht selten Gemische; doch ist obiges Verfahren bei ihnen nicht anwendbar, weil die Nüancen der einzelnen reinen Farbstoffe zu wenig verschieden sind, als dass man sie mit Sicherheit erkennen könnte; man hilft sich deshalb mit der Eigenschaft dieser Farbstoffclasse, sich je nach ihrer Zusammensetzung mit verschiedener Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Man giebt in ein rein weisses Porcellanschälchen concentrirte wasserhelle Schwefelsäure, streut vorsichtig einige Farbstoffkörner darauf und beobachtet die gebildeten Farbentöne. Da diese Reaction sehr empfindlich ist, lässt sich ein Gemisch von Azofarbstoffen leicht erkennen.

Innigere Mischungen von Farbstoffen, wie sie z. B. durch gemeinsames Ausfällen zweier Nüancen erzielt werden, erkennt man dadurch, dass man mehrere kleine Woll- und Seidenstücke bis zur Erschöpfung des Bades ausfärbt und die letzterhaltene Probe mit der ersten vergleicht; findet sich ein beträchtlicher Nüancenunterschied zwischen ihnen, so lag kein einheitlicher Farbstoff vor.

2) *Mineralische Beimengungen* finden sich in fast sämmtlichen Anilinfarben, theils vom Fabrikationsprocess herrührend, theils absichtlich hinzugesetzt, um die Farbkraft des zu concentrirt ausgefallenen Productes auf die handelsübliche Stärke herabzumindern. Kochsalz weist man in dem Veraschungsrückstande des Farbstoffs mit Silbernitrat nach. Glaubersalz kommt häufig in den Azofarbstoffen vor. Man löst einen Theil derselben in Wasser, fällt den Farbstoff mit chemisch reiner Kochsalzlösung und prüft das nahezu farblose Filtrat mittelst Baryumchlorid. In derselben Weise lässt sich ein Zusatz von Magnesiumsulfat nachweisen. Kalium- und Natriumcarbonat

sind gewöhnlich in den Phtaleïnfarben (Eosinen u. s. w.) enthalten. Falls sich ein beträchtlicher Gehalt nicht durch Behandlung mit Säuren zu erkennen giebt, leitet man am besten die sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelnden Gase in eine ammoniakalische Baryumchloridlösung. — Ein sehr häufiges Fälschungsmittel, Dextrin, lässt sich in alkohollöslichen Farbstoffen dadurch nachweisen, dass es beim Behandeln mit concentrirtem Alkohol ungelöst bleibt.

3) *Trennung der Farbstoffe in verschiedene Gruppen* Vor Ausführung der qualitativen Reactionen ist zu entscheiden, ob man es mit einem basischen oder einem sauren Farbstoff zu thun hat. Dies erfährt man durch Versetzen der mittelmässig concentrirten und filtrirten Farbstofflösung mit einigen Tropfen „Tannin-Reactif". Letzteres Reagens besteht aus 25 g Tannin, 25 g Natriumacetat und 250 g Wasser. Lösungen basischer Farbstoffe werden durch das Tannin-Reactif vollständig gefällt; das Filtrat soll nahezu farblos sein; in Lösungen saurer Farbstoffe entsteht auf Zusatz von Tanninlösung keine Fällung. — Man vermeide einen Ueberschuss des Reactifs, weil ein etwa entstandener Niederschlag in demselben oft löslich ist; auch erhitze man die Lösung nach erfolgtem Zusatz, denn einige Niederschläge lösen sich bei erhöhter Temperatur. Zur weiteren Trennung der Farbstoffe in Gruppen werden dieselben einer Reduction unterworfen in der Weise, dass man ihre wässerige Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt; nach der Filtration versetzt man mit Natriumacetat zur Bindung der überschüssigen Salzsäure. Die Färbung, welche das Filtrat der reducirten Farbstofflösung (bisweilen schon während des Filtrirens, in anderen Fällen beim gelinden Erwärmen) durch Wiederoxydation annimmt — verglichen mit der ursprünglichen wässerigen Lösung —, giebt über die Gruppe, welcher der betreffende zur Untersuchung stehende Farbstoff zuzuzählen ist, Aufschluss. — Die nachfolgende Tabelle wird ohne weitere Erläuterungen verständlich sein.

Tabelle I.

Wasserlösliche Farbstoffe.

Die wässerige Lösung wird mit Tannin-Reactif behandelt.

A. Es bildet sich ein Niederschlag.

Basische Farbstoffe. Die wässerige Lösung wird mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, neutralisirt mit essigsaurem Natron und auf Filtrirpapier gebracht.

Die ursprüngliche Farbe erscheint wieder					Die ursprüngliche Farbe der Farbstofflösung erscheint nicht mehr
Roth	Gelb und Orange	Grün	Blau	Violet	Gelbbraunblau
Fuchsin Toluylen-roth Safranin	Phosphin Flavanilin	Malachit-grün Brillant-grün Methyl-grün	Methy-lenblau Neublau Muscarin	Methyl-violet Hofmann's Violet Mauveïn Amethyst Krystall-violet	Chrysoïdin Vesuvin (Bismarckbraun) Auramin Victoriablau
A.	B.	C.	D.	E.	F.

Bemerkung zur Tabelle I. Nachdem man die Farbstoffe mit wenig Salzsäure und Zinkpulver reducirt hat, filtrirt man schnell. Es ist unbedingt nothwendig, die freie Salzsäure im Filtrat mit essigsaurem Natron zu neutralisiren, denn bei der Oxydation der Leukoverbindungen würden sich die sauren Salze der Farbstoffe bilden und diese sind durchweg anders gefärbt, es würden also Fehler entstehen. In der Colonne F. steht oben: die ursprüngliche Farbe der Farbstofflösung erscheint nicht mehr. Hier können zwei Fälle vorkommen: die Farbe erscheint überhaupt nicht, das Filterpapier bleibt also ungefärbt oder es erscheint eine der ursprünglichen verschiedene Farbe; denn bei der Reduction von Chrysoïdin und Bismarckbraun bilden sich Di- und Triamine, diese erzeugen durch Oxydation an der Luft bräunlichrothe Farben, während die Farbstoffe eine mehr gelbliche bis braune Nüance besitzen.

Hat man die reducirte Lösung auf Filterpapier gegossen, z. B. einen bis zwei Tropfen auf eine grössere Fläche, so erleichtert man die Oxydation, indem man schwach über einer Gasflamme erhitzt. Dies ist zuweilen sogar nothwendig. Einige Leukoverbindungen der Farbstoffe oxydiren sich mit solcher Leichtigkeit, dass sich die Lösung sofort nach dem Filtriren wieder färbt.

Tabelle II.

B. Es bildet sich kein Niederschlag.

Saure Farbstoffe. Die wässerige Lösung wird mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt und im ersten Falle mit essigsaurem Natron neutralisirt.

<table>
<tr><td colspan="5">Die Lösung wird entfärbt:</td><td rowspan="3">Die Farbe verändert sich unter Bildung einer braunrothen Nüance. Die ammoniakalische Lösung nimmt auf dem Papier die ursprüngliche Farbe wieder an</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die ursprüngl. Farbe erscheint auf dem Papier wieder</td><td colspan="3">Die ursprüngliche Farbe erscheint nicht wieder</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die wässerige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether behandelt</td><td colspan="3">Der Farbstoff wird auf einem Platinblech erhitzt</td></tr>
<tr><td>Der Aether löst den Farbstoff auf und die wässerige Lösung ist fast farblos</td><td>Der Aether bleibt ungefärbt</td><td>Verpufft, ohne dass sich gefärbte Dämpfe bilden</td><td colspan="2">Der Farbstoff verbrennt langsam oder verpufft leicht unter Bildung von gefärbten Dämpfen</td><td rowspan="4">Alizarin S
Alizarinblau S
Coeruleïn S</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Phtaleïne</td><td rowspan="3">Sulfonirte Rosanilinderivate</td><td rowspan="3">Nitrofarbstoffe (Nitrophenole)</td><td colspan="2">Man erhitzt mit der wässerigen Farbstofflösung ein Stück ungebeiztes Baumwollengewebe</td></tr>
<tr><td>Die Färbung auf d. Baumwollgewebe widersteht einer warmen Seifenlösung</td><td>Die Färbung widersteht der Seifenlösung nicht</td></tr>
<tr><td>Benzidin-Azofarbstoffe</td><td>Azofarbstoffe Erythrosin</td></tr>
<tr><td>G.</td><td>H.</td><td>I.</td><td>K.</td><td>L.</td><td>M.</td></tr>
</table>

Tabelle III.

Wasserunlösliche feste oder pastenförmige Farbstoffe.

Die Farbstoffe werden mit Wasser und einigen Tropfen fünfprocentiger Natronlauge behandelt.

<table>
<tr><td colspan="2">Die Farbstoffe lösen sich</td><td colspan="5">Die Farbstoffe lösen sich nicht</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die alkalische Lösung wird filtrirt, mit Zinkpulver versetzt, erhitzt und auf Filtrirpapier gebracht</td><td colspan="5">Die Farbstoffe werden mit siebzigprocentigem Alkohol erhitzt</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Die Farbe der alkalisch. Lösung erscheint wieder</td><td rowspan="3">Die Farbe erscheint nicht wieder in derselben Nüance, oder die ursprüngliche Farbe wird nicht verändert</td><td colspan="4">Dieselben lösen sich</td><td>lösen sich nicht</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die alkohol. Lösung fluorescirt nicht</td><td colspan="2">Die alkoholische Lösung fluorescirt</td><td rowspan="4">Indigo</td></tr>
<tr><td colspan="4">Es wird dreiunddreissigprocentige Natronlauge hinzugefügt</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Coeruleïn
Galleïn
Gallocyanin
Galloflavin</td><td rowspan="2">Canarin
Alizarin
Anthrapurpurin
Flavopurpurin
Nitroalizarin
Alizarinbraun
Alizarinblau
Chrysamin
Solid-Grün (Dinitrosoresorcin)</td><td>Die Färbung verändert sich und wird rothbraun</td><td>Keine Farben-Veränderung</td><td>Die Fluorescenz verschwindet</td><td>Die Fluorescenz verschwindet nicht</td></tr>
<tr><td>Indulin
Nigrosin
Rosanilinblau
Diphenylaminblau</td><td>Indophenol</td><td>Magdalaroth</td><td>Primerose
Cyanosin</td></tr>
<tr><td>N.</td><td>O.</td><td>P.</td><td>Q.</td><td>R.</td><td>S.</td><td>T.</td></tr>
</table>

Bemerkung zu Tabelle II. Die Reduction der nicht fluorescirenden gelben, orangen-, ponceau- oder bordeauxfarbigen Farbstoffe muss mit besonderer Vorsicht geschehen. Am besten reducirt man mit Salzsäure und Zinkpulver. Würde man Ammoniak oder Essigsäure verwenden, so wäre bei allfällig anwesenden Nitroverbindungen die Reduction eine nur unvollständige und lange dauernde. Die Vergleichung der erhaltenen Färbung durch Reoxydation der reducirten Flüssigkeit mit der ursprünglichen Farbe muss hier genau durchgeführt werden; durch Reduction der Azofarbstoffe bilden sich Diamine und Amidophenole, welche durch Oxydation schmutzige, graue bis braune Töne

ergeben. Bei der Reduction soll die Flüssigkeit in Gegenwart des Zinkpulvers vollständig farblos oder höchstens schwach gelblich oder röthlich gefärbt sein. In die Colonne L. rangirt sich seinen Reactionen nach auch das Erythrosin (Tetrajodfluoresceïn); durch Reduction wird das Jod eliminirt und Fluoresceïn bleibt zurück, die „ursprüngliche Farbe erscheint also nicht wieder auf dem Papier". Alle anderen Farbstoffe, also die fluorescirenden, die grünen, blauen, violeten oder fuchsinrothen Farbstoffe, werden mit Ammoniak und Zinkpulver reducirt. Die Nitroderivate des Fluoresceïns und der Azofarbstoffe erkennt man leicht beim Erhitzen auf einem Platinspatel; beim Verbrennen bilden sich sogenannte Pharaoschlangen, die sich ziemlich schnell entwickeln. Die gelben Farbstoffe mit strohgelbem bis grünlichgelbem Aussehen der trockenen Substanz müssen, bevor sie zum Verpuffen gebracht werden können, mit etwas Kalicarbonat vermischt werden (z. B. Pikrinsäure). Alizarin S ist in der Colonne M. zu finden; seine Reduction ist sehr schwierig; wird zu stark reducirt, so erscheint die Farbe der ammoniakalischen Lösung nicht mehr.

Allgemeine Bemerkungen über die Azofarbstoffe. Die sulfonirten Amidoazo- und die Tetraazofarbstoffe, ausgenommen die Benzidinazofarbstoffe, reduciren sich mit Ammoniak und Zinkpulver schon bei gewöhnlicher Temperatur, die filtrirte Lösung ist dann hellgelb. Werden einige Tropfen dieser Lösung auf Filterpapier gegeben und über der Flamme erhitzt, so entsteht eine intensive gelb-orange Färbung, die anderen Azofarbstoffe erzeugen nur graue bis braune, mehr oder weniger stark gefärbte Flecken. Die meisten direct auf Baumwolle färbenden Azofarbstoffe (Benzidinazofarbstoffe u. s. w.) geben bei Zusatz von Salzsäure einen braunen oder bordeauxrothen bis schwarzblauen Niederschlag. Auf Zusatz von Zinkpulver und Erwärmen löst sich derselbe, indem sich Diamidodiphenyl und die entsprechenden Amidophenole und Diamine bezw. deren Sulfosäuren bilden (die Stilben-Naphtalinfarbstoffe regeneriren natürlich die entsprechenden Diamine). Chrysamin wurde seiner Schwerlöslichkeit wegen in die dritte Tabelle versetzt.

4) *Reactionen der einzelnen Farbstoffe.*

Basische Farbstoffe.

A.

Die wässerige Lösung ist bläulichroth, wird mit Salzsäure und conc. Schwefelsäure gelbbraun; Natriumacetat stellt die ursprüngliche rothe Farbe wieder her. Zinkstaub entfärbt die wässerige Lösung; die Farbe erscheint nicht mehr. Das feste Product hat ein grünes, metallischglänzendes Aussehen.	Conc. Schwefelsäure löst gelbbraun. Fuchsin (Rubin, Magenta, Anilinroth).
Die Lösung ist blauroth; Ammoniak fällt braune Flocken, welche in Aether mit grünlichgelber Fluorescenz löslich sind. Salzsäure verändert die Färbung in Blau, Schwefelsäure in Braungrün; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe langsam von Blau in Violet und Roth über.	Neutralroth.

Alkohol erzeugt beim Vermischen mit der wässerigen Lösung eine orange Fluorescenz. Zinkstaub entfärbt die Lösung; die ursprüngliche Farbe erscheint an der Luft wieder. Schwefelsäure macht grün, beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe von Blau in Violet und Roth über. — Safranin.

B.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Wasser. Mit Alkalien entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag (wenn unrein braunroth); löslich in Aether mit schön gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. — Phosphin (Chrysanilin).

Mit Alkalien einen gelblichweissen milchigen Niederschlag bildend; in Aether ohne Färbung, aber mit prächtig blauer Fluorescenz löslich. — Flavanilin.

C.

Leicht löslich in Wasser mit stark grüner Farbe. Alkalien fällen einen rosenrothen oder grauen Niederschlag; Säuren färben gelb, mit Wasser verdünnt grün. — Malachitgrün.

In Wasser mit mehr gelblichgrüner Farbe löslich, als das Malachitgrün. Ammoniak giebt keinen oder nur sehr wenig Niederschlag. Die Lösung des Farbstoffs in Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser nicht so schnell grün wie beim Malachitgrün. — Brillantgrün.

Löslich in Wasser mit einer blauen oder grünlichblauen Farbe. Mit Säuren gelb, beim Verdünnen mit Wasser grün. Alkalien entfärben, ohne eine Spur von einem Niederschlag zu geben. Eine mit diesem Farbstoff gefärbte Stoffprobe wird beim Erhitzen auf 100° violet. — Methylgrün.

D.

Leicht löslich in Wasser. Alkalien fällen violetbraun, Schwefelsäure färbt gelb; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Grün in Blauviolet über. — Methylviolet (Hofmann's Violet).

Wenig löslich in kaltem Wasser; Salzsäure verändert die Farbe in Blau; Alkalien fällen braune Flocken. Schwefelsäure macht schmutzig-violet, beim Verdünnen mit Wasser vom Blau in Schmutzig-Violet übergehend.	Neutralviolet.
Nicht sehr löslich in Wasser; Alkalien fällen violet; Schwefelsäure verändert die Farbe in Grau; beim langsamen Verdünnen mit Wasser geht die Farbe von Himmelblau in Violetblau und Rothviolet über.	Mauveïn (Rosolan).
Löslich in Wasser mit rothvioleter Farbe. Bei Zugabe von Alkohol carminrothe Fluorescenz; Schwefelsäure färbt schön grün, beim Verdünnen wird die Lösung erst blau, dann violet.	Amethyst (Fuchsia Giroflée).
In Wasser mit sehr reiner Nüance löslich; Salzsäure färbt orange; Natronlauge giebt einen violetbraunen Niederschlag; conc. Schwefelsäure eine orange Färbung, welche selbst bei zehnfacher Verdünnung nicht verschwindet. Die Base löst sich in Aether mit gelber Farbe; der Farbstoff bildet längliche sechsseitige Krystalle.	Krystallviolet.

E.

Leicht löslich in Wasser; mit Salzsäure erhält die Lösung einen fahlen grünen Stich; conc. Natronlauge erzeugt in der conc. Lösung einen violetschwarzen Niederschlag; der Farbstoff enthält Zink. Eine 5° Bé. spindelnde Lösung von Chlorkalk zerstört den Farbstoff erst nach Verlauf einiger Stunden; Schwefelsäure färbt grasgrün.	Methylenblau.
Die wässerige Lösung ist blauviolet; conc. Schwefelsäure erzeugt eine grüne Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Blau und Violet übergeht. Natronlauge fällt schwarz-braun; beim Reduciren mit Zink und Essigsäure bildet sich zuerst eine grüne Farbe; der Farbstoff bildet ein feines Pulver, welches zum Niesen reizt.	Neublau B und D. (Cassella.)

In letzterer Zeit verkauft man unter dem Namen „bleu nouveau" eine Substanz, welche

folgende Reactionen zeigt: die heisse Lösung ist violet, die kalte grün; Alkalien fällen braunroth; Salzsäure erzeugt einen schwachen Niederschlag von blauer Farbe; Schwefelsäure färbt violetroth, beim Verdünnen violet. Der Farbstoff scheint eine Mischung zu sein. (Bleu nouveau.)

Schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht in warmem mit violeter Farbe. Tannin erzeugt einen indigoblauen Niederschlag. Schwefelsäure löst bläulichgrün, beim Verdünnen blau und dann violet werdend; später bildet sich ein Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist. Natronlauge fällt rothbraun. Muscarin (Durand u. Huguenin).

F.

In Wasser mit gelber Farbe löslich; Alkalien fällen weiss und milchig; Niederschlag ist in Aether ohne Fluorescenz löslich. Die gelbe Farbstofflösung verliert nach und nach ihre Farbe; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt allmälig Entfärbung ein. Beim Reduciren mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht vorübergehend eine grüne Färbung. Auramin.

Färbt Wolle orangegelb; die wässerige Lösung des Farbstoffs gesteht durch Abkühlung zu einer blutrothen gelatinösen Masse. (Diese Reaction gelingt nicht immer.) Schwefelsäure löst gelbbraun. Chrysoïdin.

Färbt die Wolle braunorange. Schwefelsäure löst braun. Durch Abkühlung wird die Masse nicht gelatinös. Vesuvin (Bismarckbraun).

Ziemlich löslich in Wasser. Mit Säuren gelbbraun. Alkalien fällen braunroth; Zink und Essigsäure entfärben die Lösung bleibend; Schwefelsäure macht rothbraun; beim Verdünnen grünblau. Victoriablau.

Saure Farbstoffe.

G.

Die wässerige Lösung ist rein roth mit gelbgrüner Fluorescenz, welche um so stärker erscheint, je mehr die Lösung verdünnt wird. Säuren fällen orange Flocken, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen; conc. Schwefelsäure löst gelb; beim Erhitzen dieser Lösung bilden sich weisse Dämpfe von Bromwasserstoffsäure; Zusatz von Mangansuperoxyd bewirkt Bromentwickelung. — Eosin.

Die wässerige Lösung ist mehr bläulichroth, als die des Eosins und nur wenig fluorescirend. Säuren bewirken gelbbraunen Niederschlag, welcher in Aether mit gelber Farbe löslich ist. Conc. Schwefelsäure löst goldgelb; beim Erhitzen finden dieselben Erscheinungen statt wie beim Eosin. Die mit Zinkstaub reducirte ammoniakalische Lösung färbt sich mit Leichtigkeit an der Luft wieder. Beim Erhitzen auf dem Platinblech findet eine lebhafte Verbrennung unter Bildung von Pharaoschlangen statt. — Safrosin (Scharlach, Eosinscharlach).

Die wässerige Lösung ist bläulichroth mit einer leichten grünlichen Fluorescenz. Mit Salzsäure entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag, der in Aether mit bräunlichgelber Farbe löslich ist. Schwefelsäure verändert die Farbe in Goldgelb; beim Erhitzen dieser Lösung bildet sich Bromwasserstoffsäure; bei Hinzugabe von Mangansuperoxyd entwickelt sich Brom. — Phloxin.

Die wässerige Lösung ist dunkel, bläulichroth, ohne Fluorescenz; die alkoholische goldgelb fluorescirend. Salzsäure erzeugt einen hochrothen, in Aether mit oranger Farbe löslichen Niederschlag; die reducirte Lösung oxydirt sich nur wenig an der Luft; Schwefelsäure löst orange, beim Erhitzen scheidet sich Jod an den Wänden des Gefässes ab. — Rose bengale.

Die Lösung ist bräunlichgelb mit einer ziemlich starken grünen Fluorescenz, welche auf Zusatz von Salzsäure unter Bildung eines gelben Niederschlages verschwindet. — Uranin, Chrysolin.

Die Lösung ist eosinroth. Salzsäure erzeugt einen gelben Niederschlag; conc. Schwefelsäure fällt gelb; beim Erhitzen scheidet sich weder Jod noch Brom aus; die wässerige Lösung riecht nach Phenol.	Corallin, Aurin.

H.

Die wässerige Lösung ist blauroth; beim Erhitzen mit Natronlauge verschwindet die Farbe, erscheint jedoch auf Zusatz von Essigsäure wieder; Schwefelsäure färbt gelb, beim Verdünnen roth.	Säure-Fuchsin.
Leicht löslich in Wasser mit einer schwachen grünlichen Färbung. Bei Zugabe von wenig Säure wird die Farbe dunkler, geht aber, sobald Säure im Ueberschuss vorhanden ist, in Gelb über. Alkalien entfärben.	Helvetiagrün (Säure-Grün. Vert lumière S.).
Alkalien entfärben fast vollständig. Einer ammoniakalischen Lösung entzieht Wolle den Farbstoff, welcher sich nach dem Waschen in einem Bade von verdünnter Säure dunkelblau entwickelt. Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver.	Alkaliblau B — 6 B.
Leicht löslich in Wasser. Wolle färbt sich nur in einer angesäuerten Lösung; Alkalien fällen die wässerige Lösung nicht. Dieser Farbstoff kommt gewöhnlich in Form von metallisch glänzenden Stückchen in den Handel.	Chinablau, Wasserblau (Bleu soluble).
Die wässerige Lösung ist violet. Ammoniak entfärbt vollständig, ohne einen Niederschlag zu bilden; Schwefelsäure färbt orange, beim Verdünnen mit Wasser verändert sich die Farbe von Grün in Blau und Violet.	Säureviolet (öfters flüssig).
In Wasser löslich mit einer Farbe, die zwischen blaugrau und rothgrau variirt. Salzsäure fällt bläulich (röthlich), Alkalien roth oder violet. Verdünnte Salpetersäure bewirkt selbst beim Erhitzen keine Entfärbung.	Indulin, Nigrosin (gris d'acier, gris d'argent).

I.

Löslich mit grünlichgelber Farbe; die Lösung schmeckt bitter. Alkalien färben dunkelgelb; bei Zugabe von Salzsäure zu dieser Lösung erfolgt kein Niederschlag. Der Farbstoff verpufft nur, wenn er mit Soda gemischt erhitzt wird.	Pikrinsäure.

Löslich mit goldgelber Farbe. Salzsäure erzeugt einen gelblichweissen in Aether löslichen Niederschlag. **Martiusgelb.**

Mit goldgelber Farbe löslich. Salzsäure erzeugt keinen Niederschlag; Aether bleibt ungefärbt. **Naphtolgelb S.**

Die conc. wässerige Lösung ist roth, die verdünnte gelb. Schwefelsäure erzeugt keine Färbung, Säuren fällen gelbmilchig; ein Ueberschuss von Alkalien fällt dunkelroth. **Aurantia.**

K.

Die wässerige Lösung ist roth; bei Zugabe einer Spur von Säure wird sie blau. Conc. Schwefelsäure färbt schieferblau; bei Verdünnung mit Wasser tritt kein Farbenwechsel ein. **Congoroth.**

Die wässerige Lösung ist bläulichroth mit schmutzigem Ton. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit indulinblauer Farbe, mit Wasser verdünnt wird die Lösung erst roth, dann braun. Baryumnitrat bildet einen bordeauxrothen Niederschlag, der sich selbst beim Erhitzen nicht löst. Magnesiumsulfat bildet in der Kälte langsam einen Niederschlag, schneller beim Erhitzen. Färbt auf Baumwolle ein rothes Violet. **Heliotrop.**

Stellt ein orangerothes Pulver dar, löst sich in Wasser mit rother, stark ins Orange spielender Farbe. Schwefelsäure löst mit bläulichgrüner Farbe, beim Verdünnen entsteht zuerst Violet, dann ein schmutziges Roth. Baryumnitrat erzeugt einen orangerothen Niederschlag, der beim Erhitzen roth wird: Magnesiumsulfat erzeugt erst beim Erhitzen einen rothen Niederschlag. Auf Baumwolle färbt es ein bläuliches Türkischroth. **Deltapurpurin 5 B.**

Dunkelrothes Pulver, löst sich in Wasser roth. In Schwefelsäure etwas schmutzigblau, durch Verdünnung entsteht Schmutzigroth. Baryumnitrat giebt einen carminrothen Niederschlag durch Erhitzen dunkler werdend. Magnesiumsulfat giebt erst in der Hitze einen rothen Niederschlag. Färbt Baumwolle etwas bläulichroth. **Rosazurin G.**

Rothes Pulver. Wässerige Lösung ponceauroth. In Schwefelsäure intensives, schönes Blau, durch Verdünnung entsteht ein schiefergrauer Niederschlag. Baryumnitrat giebt einen rothen Niederschlag, Magnesiumsulfat langsam einen rothen, gelatinösen Niederschlag. Färbt Baumwolle lebhaft roth. Congo 6 R.

Dunkelrothes Pulver. Lösung in Wasser scharlachroth, in Schwefelsäure indigoblau, durch Verdünnen violetschwarz. Baryumnitrat erzeugt einen orangerothen, Magnesiumsulfat einen ponceaurothen Niederschlag. Färbt auf Baumwolle türkischroth. Salzsäure erzeugt auf der gefärbten Baumwolle einen graugelben Fleck. Benzopurpurin B.

Dunkelrothes Pulver. Lösung in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure indigoblau. Baryumnitrat und Magnesiumsulfat erzeugen einen bläulichrothen Niederschlag. Färbt Baumwolle stark bläulichroth. Rosazurin B.

Dunkelrothes Pulver. Lösung in Wasser roth mit gelbem Stich, in Schwefelsäure indigoblau, beim Verdünnen schwarzen Niederschlag. Baryumnitrat und Magnesiumsulfat erzeugen orangerothe Niederschläge. Färbt Baumwolle Türkischroth mit weniger gelblichem Stich als Benzopurpurin B. Benzopurpurin 4 B.

Schwärzliches Pulver mit Metallglanz. Löst sich in Wasser bordeauxroth, Schwefelsäure indulinblau, verdünnt giebt violet. Baryumnitrat und Magnesiumsulfat erzeugen dunkelviolete Niederschläge. Färbt Baumwolle schmutzig violet. Congo Corinth B.

Dunkles Pulver mit Metallglanz. Lösung in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau, beim Verdünnen braunroth werdend. Baryumnitrat giebt einen röthlichbraunen, Magnesiumsulfat einen rothen ins Bräunliche spielenden Niederschlag. Färbt auf Baumwolle bläulich bordeauxroth. Congo Corinth.

Löst sich in Wasser roth, in Schwefelsäure grünlichblau, beim Verdünnen schmutzigroth werdend. Die wässerige Lösung gelatinirt durch Abkühlung. Baryumnitrat giebt einen

bläulichrothen Niederschlag, Magnesiumsulfat einen flockigen, rothen Niederschlag. Färbt Baumwolle schmutzig-bräunlichroth. **Heosisch Purpur N.**

Schwarzes Pulver. Löst sich in Wasser röthlichviolet, in Schwefelsäure blau, wird durch Verdünnen violetblau. Baryumnitrat und Magnesiumsulfat geben violete Niederschläge. Färbt auf Baumwolle ein violetes Blau. **Azoblau.**

Braunschwarzes Pulver. Wässerige Lösung blau, in Schwefelsäure blau. Baryumnitrat giebt einen violeten, Magnesiumsulfat nur schwierig einen Niederschlag. Färbt Baumwolle indigoblau ähnlich. **Benzoazurin G.**

Schwarzes Pulver, zeigt obige Reactionen, färbt auf Baumwolle ein etwas röthlicheres Blau, ist ein Gemisch. (Azoblau mit dem vorhergehenden Farbstoff.) **Benzoazurin R.**

Gelblich rothes Pulver; sehr leicht löslich in Wasser mit orangebrauner Farbe, in Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, durch Verdünnen violet werdend. Baryumnitrat erzeugt einen orangen, Magnesiumsulfat einen braunen krystallinischen Niederschlag. Färbt Baumwolle schön gelb. Alkalien verändern die Farbe in Roth. **Brillantgelb.**

Braunes Pulver. In Wasser mit bräunlichgelber, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, beim Verdünnen entsteht ein rothvioleter Niederschlag. Baryumnitrat giebt einen gelben, Magnesiumsulfat keinen Niederschlag. Conc. Natronlauge giebt einen rothen Niederschlag. Färbt Baumwolle intensiv gelb. **Carbazolgelb.**

Schwarzbraunes Pulver. Löst sich in Wasser mit brauner, in Schwefelsäure mit schmutzigbrauner Farbe, wird durch Verdünnung roth und zuletzt ein gelblichbrauner Niederschlag. Baryumnitrat giebt einen braunen, Magnesiumsulfat nur schwer einen Niederschlag. **Benzobraun.**

L.

Gelb-Orange.

Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Färbung, welche sich beim Verdünnen mit Wasser in

Braunroth und dann in Orange ändert. Die wässerige Lösung ist gelb. Baryumchlorid giebt einen Niederschlag, nicht aber Calciumchlorid. — Echtgelb R und G. R ist löslicher.

Schwefelsäure macht violet, beim Verdünnen rothviolet unter sofortiger Bildung eines schiefergrünen Niederschlages. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt; der Farbstoff scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Baryum- und Calciumchlorid erzeugen krystallinische Niederschläge. — Diphenylamingelb. Tropäolin OO.

Unter demselben Namen oder unter der Bezeichnung Jaune Indien, Citronin befindet sich im Handel ein nitrirtes Derivat. Bringt man nach der Reduction einige Tropfen auf Filtrirpapier, so bilden sich braune Flecken. Der Farbstoff verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Bildung von gelben Dämpfen. — Jaune Indien, Citronin.

Die wässerige Lösung ist orange, mit Salzsäure entsteht eine violete Färbung. Die reducirte ammoniakalische Lösung geht in Gelb über. Schwefelsäure färbt violetroth, beim Verdünnen fuchsinroth werdend. Mit Baryumchlorid entsteht ein schwerlöslicher, mit Calciumchlorid kein Niederschlag. — Azoflavin.

Schwefelsäure färbt gelb, beim Verdünnen carminroth. Die wässerige Lösung ist gelb; beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff in Form von glänzenden gelben Blättchen aus; verdünnte Säuren fällen rothviolete Blättchen. — Methyl- oder Aethylorange.

Schwefelsäure verändert die Farbe in Bläulichgrün; beim Verdünnen in Violet unter Bildung eines schieferblauen Niederschlages übergehend. Die wässerige Lösung ist gelb, in der Kälte krystallisirt der Farbstoff aus. Baryumchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher aus verdünnter Lösung in Form von Blättchen auskrystallisirt. — Gelb N (Poirrier).

Schwefelsäure verändert die ursprüngliche Farbe in Gelblichgrün; beim Verdünnen geht dieselbe unter Bildung eines grauen Niederschlags in Violet über. Die wässerige Lösung ist gelb; der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten aus. Calciumchlorid fällt orange; durch Erhitzen wird der Niederschlag roth und krystallisirt. — Luteolin.

Schwefelsäure erzeugt eine carminrothe Färbung, welche beim Verdünnen gelb wird. Die wässerige Lösung ist gelb, nicht selten trübe. Beim Versetzen mit einer alkoholischen Natriumhydroxydlösung wird die Farbe roth bis violet. Beim Verbrennen bilden sich Pharaoschlangen.

Citronin (Jaune indien, Curcumin).

Schwefelsäure macht dunkelorange, beim Verdünnen findet keine Veränderung statt. Die wässerige Lösung ist orange. Mit Calciumchlorid bildet sich das Calciumsalz, welches schön auskrystallisirt.

Orange G (D. R.-P. 3229).

Schwefelsäure löst braunorange, beim Verdünnen findet keine Veränderung statt. Die wässerige Lösung ist gelb, bei Zugabe einer Spur von Salzsäure krystallisirt der Farbstoff in Form gelber Blättchen aus; überschüssige Salzsäure fällt denselben in Form von grauen Nadeln.

Tropäolin O (Chrysoïn).

Schwefelsäure erzeugt eine carminrothe Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit wenig Wasser ein oranger Niederschlag abscheidet. Die wässerige Lösung ist rothorange. Calciumchlorid fällt einen gelben Niederschlag, welcher in rothen Nadeln krystallisirt, sobald man einen Ueberschuss von siedendem Wasser hinzugiebt. Baryumchlorid fällt einen krystallinischen wenig löslichen Niederschlag.

Orange II (Mandarin).

Schwefelsäure löst violet, beim Verdünnen entsteht ein brauner Niederschlag und alsdann eine orange Lösung. Die wässerige Lösung ist rothorange, bei Zugabe von Natriumhydroxyd wird dieselbe carminroth.

Orange I (Tropäolin OOO).

Die wässerige Lösung ist orange. Beim Abkühlen scheidet die warme Lösung einen gelben Niederschlag ab. Schwefelsäure löst gelb, Baryumchlorid fällt goldgelb; Calciumchlorid ist ohne Einwirkung.

Tartrazin.

Schwefelsäure löst schmutzigviolet, beim Verdünnen in Fuchsinroth übergehend. Die wässerige Lösung ist orange. Baryumchlorid fällt einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Metanilgelb.

Roth-Bordeaux.

Die conc. warme wässerige Lösung wird durch Abkühlen gelatinös. Säuren fällen rothbraune Flocken. Schwefelsäure löst grün, beim Verdünnen blauviolet; nach einiger Zeit entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag.

Biebricher Scharlach (Doppelscharlach).

Calciumchlorid fällt einen rothen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch und braunroth wird. Schwefelsäure verändert die Farbe in Indigoblau, beim Verdünnen in Violet und dann in Roth übergehend. Die reducirte ammoniakalische Farbstofflösung wird an der Luft gelb.

Croceïn-Scharlach.

Die warme wässerige Lösung gesteht beim Abkühlen und scheidet bronzeglänzende Krystalle aus. Schwefelsäure löst violet, beim Verdünnen entsteht ein brauner Niederschlag.

Xylidinponceau. (α-Naphtolsulfosäure.)

Die heisse wässerige concentrirte Farbstofflösung scheidet beim Versetzen mit Magnesiumsulfat und beim Abkühlen lange, seidenglänzende Krystalle des Magnesiumsalzes aus. Schwefelsäure erzeugt eine blaue Färbung; Wolle wird scharlachroth gefärbt. Die reducirte ammoniakalische Löesung (auf Filtrirpapier gegossen) wird nicht gelb.

Croceïn-Scharlach 7 B.

Die wässerige Lösung ist schön roth. Schwefelsäure löst eosinroth. Baryumchlorid fällt einen fast unlöslichen Niederschlag; Calciumchlorid scheidet erst nach und nach einen Niederschlag ab.

Ponceau R bis 4 R und G.

Die wässerige Lösung ist schön roth. Ammoniak färbt rothbraun. Schwefelsäure fuchsinroth, beim Verdünnen rein roth werdend. Baryumchlorid fällt einen schwerlöslichen braunen Niederschlag. Calciumchlorid fällt nach und nach einen rothen Niederschlag aus.

Coccin, Coccinin.

Die Lösung ist dunkel bräunlichroth, ebenso die gefärbte Wolle. Schwefelsäure löst violet, beim Verdünnen roth. Die wässerige conc. Lösung scheidet bei Zusatz von einigen Tropfen conc. Sodalösung das Natriumsalz in Form von braunen, glänzenden Blättchen aus.

Roccellin (Echtroth).

Die wässerige Lösung ist roth bis bordeauxroth. Baryumchlorid giebt einen schwer löslichen, Calciumchlorid einen leicht löslichen Niederschlag von braunrother Farbe. Schwefelsäure löst indigoblau, beim Verdünnen roth. Bordeaux G und R.

Die Reactionen sind diejenigen des Croceïnscharlachs. Die wässerige Lösung giebt beim Versetzen mit Ammoniak eine dunkel violetrothe Färbung. Die reducirte ammoniakalische Lösung oxydirt sich auf dem Filtrirpapier mit gelber Farbe wieder. Ponceau S.

Die Lösung ist blauroth. Salzsäure und Schwefelsäure erzeugen einen orangerothen Niederschlag; beim Erhitzen des Farbstoffs mit conc. Schwefelsäure sublimirt Jod. Erythrosin.

M.

Die wässerige bräunlichgelbe Lösung wird mit Salzsäure rein gelb. Die ammoniakalische Lösung ist fuchsinroth; Natriumhydroxyd erzeugt in der conc. Farbstofflösung eine violete Färbung; durch Hinzufügen von Calciumchlorid entsteht ein rother Niederschlag. Schwefelsäure löst goldgelb, beim Verdünnen strohgelb werdend. Reducirt sich schwer. Alizarin S.

Die wässerige Lösung ist braunolive, die ammoniakalische grün. Die braunrothe Lösung, erhalten durch Reduction mit Zink und Ammoniak, oxydirt sich unter Bildung eines grünen Niederschlages sehr schnell an der Luft. Coeruleïn S.

Die wässerige Lösung ist bräunlichroth, mit Ammoniak grünlichblau, mit Natronlauge grün werdend. Salzsäure erzeugt eine gelborange Lösung. Die mit Ammoniak und Zink reducirte Lösung wird braunroth und oxydirt sich unter Bildung eines blauen Niederschlages sehr leicht an der Luft; die wässerige Lösung muss kalt bereitet werden. Alizarinblau S.

Wasserunlösliche Farbstoffe.

N.

Die Lösung in Natronlauge ist violet; Schwefelsäure löst blau. Der Farbstoff zieht auf mit Tannin gebeiztes Gewebe sowohl, wie

auf mit Al_2O_3 und Cr_2O_3 gebeiztes; kommt im Handel in Pastenform oder als Krystallpulver vor.

Gallocyanin (Violet solide).

Die Lösung in conc. Natronlauge ist indigoblau, wird beim Verdünnen violetroth; Schwefelsäure löst orange; kommt im Handol in Pastenform vor.

Galleïn.

In Natronlauge und in Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich; kommt im Handel in Pastenform vor.

Coeruleïn.

In Natronlauge mit schmutziggelber Farbe löslich, reducirt sich sehr schlecht. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Wird als strohgelbe Paste in den Handel gebracht.

Galloflavin.

O.

In Schwefelsäure unlöslich; löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe. Ungebeizte Baumwolle wird aus einer alkalischen Lösung seifenecht gelb gefärbt. Stellt gewöhnlich ein orangegelbes Pulver dar.

Canarin.

Löslich in Natronlauge mit blauvioleter Farbe; die alkalische Lösung geht beim Versetzen mit etwas Zinkstaub in Roth über. Die Paste ist orange.

Alizarin.

Lösung in Natronlauge fuchsinroth. Reaction und Aussehen wie Alizarin. Die obigen drei Farbstoffe kommen gewöhnlich unter einander gemischt vor und bilden so die verschiedenen Marken des Alizarins des Handels.

Anthra- und Flavopurpurin.

Lösung in Natronlauge orange, in Schwefelsäure fuchsinroth, beim Verdünnen einen braunen Niederschlag bildend; zieht direct auf Baumwolle und bildet gewöhnlich eine gelblich-braune Paste oder gelblichbraunes Pulver.

Chrysamin.

Die Lösung in Natronlauge ist roth; nach Reduction mit Zinkstaub erzeugt sie auf Filtrirpapier tief indigoblaue Flecken; bildet eine gelbe Paste.

Nitroalizarin.

Lösung in Natronlauge braun-olive; die reducirte Lösung erzeugt auf Filtrirpapier dunkle schmutzig violete Flecken. In conc. Natronlauge mit schmutzigblauer Farbe löslich; Schwefelsäure löst bräunlichroth.

Alizarinmarron (Alizarinbraun).

Schwer löslich in Natronlauge mit grüner Färbung; die reducirte Lösung erzeugt auf Filtrirpapier tief dunkelblaue Flecken; bildet eine dunkelblaue Paste.	Alizarinblau.

P.

Die alkoholische Lösung ist blaugrau bis rothgrau gefärbt. Erhitzt man eine kleine Quantität der trockenen Substanz mit fünfproc. Natronlauge, zieht dann mit Benzol aus, so erhält man eine ungefärbte oder höchstens gelb gefärbte Lösung, welche eine tief rothbraune Fluorescenz besitzt.	Indulin, Nigrosin.
Löslich in Alkohol mit tiefblauer Farbe, auf Zusatz von Salzsäure wird dieselbe grünlich, auf Zusatz von Natronlauge braun. Mit Benzol erhält man keine Fluorescenz. Schwefelsäure löst rothbraun.	Rosanilin- oder Diphenylaminblau.

Q.

Die alkoholische Lösung wird beim Hinzusatz von Salzsäure braunroth.	Indophenol.

R.

Die alkoholische Lösung ist bläulichroth mit einer prächtigen intensiven zinnoberrothen Fluorescenz.	Magdalaroth.

S.

Die bläulichrothe alkoholische Lösung zeigt eine grünlichgelbe Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die Lösung wird gelb.	Primerose (alkohollöslich) Methyleosin.
Die blaurothe alkoholische Lösung zeigt eine ziegelrothe Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die Lösung wird orange.	Cyanosin.

T.

Der gepulverte mit Zink und Ammoniak reducirte Farbstoff giebt eine gelbe Lösung, welche auf Filtrirpapier blaue Flecken erzeugt.	Indigo.

Quantitative Untersuchung der Farbstoffe. *Allgemeines.* Wie wir bereits oben anzuführen Gelegenheit hatten, sind die Theerfarbstoffe des Handels (ausgenommen die schön krystallisirten) in den seltensten Fällen chemisch reine Verbindungen, sondern sie enthalten

entweder von der Darstellungsweise herrührende, durch Reinigungsprocesse schwer entfernbare oder zur Erlangung der handelsüblichen Stärke absichtlich hinzugefügte Substanzen. Ueber die Natur dieser Zusätze geben qualitative Reactionen unschwer Aufschluss (S. 541); ihre quantitative Bestimmung ist hingegen in der Mehrzahl der Fälle eine schwierige und zeitraubende Arbeit und um so weniger lohnend, als sie über die thatsächliche „Farbkraft" des betreffenden Farbstoffs trotzdem nur ungenügende Auskunft zu geben vermag. Der Praktiker gelangt auf einem einfacheren Wege zu dem gewünschten Ziele; er verschafft sich über die „färbende Kraft" Kenntniss durch Ausführung der Operationen im Kleinen, denen der Farbstoff später im Grossen unterworfen werden soll. Hier geschieht dies durch Vornehmen von Probefärben und Probedrucken.

Fast sämmtliche Theerfarbstoffe dienen zum Färben oder Bedrucken der drei hauptsächlichsten Gespinnstfasern, der Baumwolle, Wolle und Seide. Wir werden im Nachfolgenden bei der Bestimmung des Farbwerthes auch nur diese drei Stoffe berücksichtigen, und müssen der Einsicht des Analytikers es überlassen, für die Untersuchung der Farbstoffe, welche zu anderen Zwecken Verwendung finden sollen, falls sich ihre Farbkraft und ihre praktische Verwendbarkeit nicht durch Vornahme von Probedrucken oder Probefärben feststellen lassen sollte, selbst die geeigneten Wege ausfindig zu machen. Wir wollen jedoch nicht unterlassen, nochmals ausdrücklich zu betonen, dass alle diese Versuche, welche zum grössten Theil in vergleichenden Versuchen bestehen werden, unter möglichst gleichen Verhältnissen zur Ausführung gebracht werden müssen — Einhalten der Temperatur, Dauer der Einwirkung, Concentration der Lösungen u. s. w. — wenn man ein treues Bild über den Werth des Farbstoffs, über seine Nüance, seine Wasch- und Lichtechtheit zu erhalten wünscht.

Hat man es mit einem Farbstoff zu thun, dessen Natur und Verhalten zu Reagentien man noch nicht kennt, so muss zuvörderst an der Hand der S. 542 mitgetheilten Tabelle bestimmt werden, welcher Classe derselbe zuzuzählen ist. Zur Fixation des Farbstoffs auf der Faser ist es zu wissen erforderlich, ob eine saure oder eine basische Verbindung vorliegt.

Probefärben. a) Wasserlösliche basische Farbstoffe. Die basischen Farbstoffe eignen sich ausnahmslos zum Färben fast aller Textilfasern, des Leders, Papiers, Elfenbeins, Horns u. s. w. Sie sind fast sämmtlich in Wasser und in Alkohol löslich; diese Lösungen geben den Farbstoff an thierische Gewebsfasern ab, ohne dass ein Zusatz von Säure nothwendig wäre. Sie verbinden sich alle mit der Gerbsäure zu unlöslichen Lacken und färben daher mit Leichtigkeit die mit Gerbsäure gebeizte Baumwollfaser.

1. *Auf Baumwolle.* Um diese Faser für die Aufnahme der Farbstoffe geeignet zu machen, bedient man sich in der Färberei und

Druckerei in ausgedehntem Maasse der Tanninbeize. Man bringt in eine Lösung von 20 bis 30 g Tannin in 1 Liter Wasser, welche auf 50° C. erwärmt worden ist, etwa 300 g der Baumwolle, sei es in Form eines Gewebstückes oder in Strängen und lässt dieses Bad langsam erkalten; durch Auswringen entfernt man den Ueberschuss der Flüssigkeit von der Baumwolle, zieht letztere darauf langsam durch eine Brechweinsteinlösung (etwa 10 g im Liter), wäscht aus und trocknet.

Zur Ausführung des Probefärbens benutzt man zweckmässig einen Kupfer- oder Eisenkessel, welcher ein Erhitzen mit Dampf gestattet und bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. In seinem Deckel ist eine Anzahl runder Oeffnungen angebracht; diese dienen zum Einsetzen der Farbgefässe — Bechergläser oder Porcellanbecher von $^1/_2$ bis 1 Liter Inhalt —, welche die abgewogene Menge des Farbstoffs (0,1 bis 0,5 g), gelöst in 500 ccm destillirtem Wasser, enthalten. Man bringt die nach obiger Vorschrift zubereitete, vorher angefeuchtete Baumwolle ein, färbt eine halbe Stunde kalt, erhitzt dann innerhalb zehn Minuten auf 50 bis 60° C.; nach dieser Einwirkung nimmt man die Proben heraus, wäscht und trocknet dieselben.

2. *Auf Wolle.* Wolle ist in dem Zustande, in welchem sie zum Verspinnen und Verweben gelangt, meistens ohne weitere Vorbereitungen fähig, die Farbstoffe aus kochendem Bade aufzunehmen. Diese Fähigkeit wird gesteigert und der Glanz der erzielten Nüance erhöht, wenn man die zu färbende Probe 24 Stunden lang in einem Bade verweilen lässt, welches aus 100 Thln. Wasser und 0,5 bis 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit des Handels besteht. Nothwendig ist diese Behandlung, wenn es sich um das Färben vorher gebleichter (geschwefelter) Wolle, Wollgarne oder Gewebe handelt.

Einen besonderen Glanz verleiht man den auf Wolle erzielten Färbungen dadurch, dass man die Wolle vor der Ausfärbung durch ein höchst verdünntes (0,1 bis 0,5 Proc.) Chlorkalkbad und gleich darauf durch stark verdünnte Salzsäure passiren lässt.

Die Ausführung des Probefärbens wird meistens im neutralen Bade vorgenommen; zuweilen fügt man eine geringe Menge neutraler Seife hinzu (2 Proc. vom Gewicht der Wolle). Man färbt unter langsamem Steigern der Temperatur bis zum Sieden der Flotte und lässt die Probe im Färbebad erkalten. Bei Anwendung von Seife pflegen die Farbbäder nie vollständig ausgefärbt zu werden. Nach vorhergegangenem starken Waschen werden die Proben bei mittlerer Temperatur getrocknet.

3. *Auf Seide.* Seide wird vor dem Färben gewöhnlich einem Entschälungsprocess (Behandeln mit Seife) unterworfen. Die hierbei abfallende Lösung von Bastseife wird mit 2 Proc. Essig- oder Schwefelsäure versetzt und im Verhältniss von 1 : 10 den späteren Farbebädern zur Erzielung reinerer Töne hinzugefügt. In Fällen, wo Bastseife nicht zur Verfügung steht, kann ein Ersatz von nachfolgender Mischung in dem angegebenen Verhältniss Anwendung finden: 1 Liter sechsproc. Seifen-

lösung, 1 Liter 1 proc. Gelatinelösung, 1 Liter Wasser, 75 ccm Essigsäure, 7° Bé. — Bei der Ausfärbung steigert man die Temperatur allmälig auf 80° C.; die Farbproben müssen gut gewaschen und durch Passiren durch ein zweiprocentiges Bad von Essig-, Wein- oder Schwefelsäure avivirt werden.

b) Wasserlösliche saure Farbstoffe. Die Farbstoffe dieser Gruppe sind meistens die Salze gefärbter Säuren; letztere verbinden sich mit der thierischen Faser ohne Weiteres, sie müssen daher vor der Ausfärbung durch eine stärkere Säure (Schwefelsäure, Essigsäure) aus ihrem Salze abgeschieden werden; der technische Ausdruck lautet: sie färben nur im sauren Bade. Auf Baumwolle lassen sich dieselben weniger leicht, nur unter Bildung von Metalllacken, befestigen; ihre Wasch- und Lichtechtheit ist in der Regel geringer als die der basischen Farbstoffe.

1. *Auf Baumwolle.* Da das Verhalten dieser Farbstoffe unter einander ein recht verschiedenes ist, so bedarf die zu färbende Probe je nach der Natur des Farbkörpers einer besonderen Behandlung, um für die Aufnahme desselben empfänglich zu sein. Diese Vorbereitung der Baumwolle (Beizung) kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen.

α) Beizung mit Chrom. Man tränkt die Baumwolle mit einer Lösung von Chromosulfatacetat (6° Bé.), ringt aus, trocknet und bringt dieselbe darauf in eine nahezu siedende Lösung von Natriumcarbonat (1 Proc.), wäscht aus und trocknet.

β) Beizung mit Zinn und Thonerde. Gut gebleichte Baumwolle wird mit 2 Proc. Marseiller Seife und 0,5 Proc. Gelatine 1/2 Stunde geseift und alsdann in Zinncomposition [1]) von 4° Bé. eingelegt. Nach einer Stunde windet man aus, bringt in ein Bad von Aluminiumacetat (6° Bé.) und windet nach drei bis vier Stunden aus, ohne zu waschen.

γ) Beizung mit Bleiacetat. Man lässt die Baumwolle einige Stunden in einem Bad von Bleiacetat (1,5 Proc.) verweilen, windet aus und bringt sie darauf in eine Mischung von 1 Liter Wasser mit 50 ccm Ammoniakflüssigkeit. Das hierdurch auf der Faser niedergeschlagene Bleihydroxyd ist zur Aufnahme einiger Farbstoffe geeignet.

Zur Ausführung des Probefärbens der mit Chrom gebeizten Baumwolle (für Cörulein S, Alizarin S, Gallocyanin u. s. w.) bringt man 0,1 g des Farbstoffs mit 500 ccm Wasser in die Farbgefässe, hängt die Baumwolle (400 qcm Stoff oder einen Strang von 5 g) hinein, erhitzt innerhalb einer Stunde auf 70° und schliesslich noch kurze Zeit zum Kochen. Darauf wird die Probe gewaschen und getrocknet oder vorher durch ein dreiprocentiges Seifenbad passirt.

Die mit Zinn und Thonerde gebeizte Baumwolle wird vornehmlich zu Färbungen mit den Azofarbstoffen (Ponceau, Orange u. s. w.) ver-

---

[1]) Zinncomposition ist eine Auflösung von Zinn in 1 Thl. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht (40° Bé.), 3 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht (20° Bé.) und 1 Thl. Wasser.

wendet. Man geht kalt in die ziemlich concentrirte Farbstofflösung ein, steigert die Temperatur derselben nach einer halben Stunde auf 40 bis 50° C., windet aus und trocknet bei gelinder Wärme, ohne die anhaftende Farblösung durch Waschen zu entfernen. Seifenbäder dürfen nicht angewendet werden. Der Farbstoff wird nie vollständig ausgezogen.

Die mit Blei gebeizte Baumwolle dient zu Färbungen mit den Phtaleïnfarben (Eosinen). Man bringt in Anwendung kalte bis lauwarme, ziemlich concentrirte Bäder, färbt ohne jeglichen Zusatz eine Stunde lang und trocknet ohne vorhergegangenes Waschen.

2. *Auf Wolle.* Auch hier ist die Behandlung der Wolle je nach den verschiedenen Farbstoffgruppen eine verschiedene. Für das Probefärben mit den Anthracenfarbstoffen erfordert die Wolle folgende Vorbereitung: Man weicht dieselbe während zwölf Stunden in einem Bad von 3 Proc. Kaliumbichromat und 0,5 Proc. Schwefelsäure ein oder kocht dieselbe eine Stunde lang mit diesem Gemisch. Nach dem Waschen geht man in das Farbbad ein, steigert die Temperatur desselben allmälig bis zum Siedepunkt und erhält bei dieser Temperatur, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Es folgt darauf Auswaschen und Trocknen. Für die Azofarbstoffe wird die Wolle zuerst mit 20 Proc. (vom Gewicht der Probe) Glaubersalz angesotten; dann wird 5 Proc. Schwefelsäure hinzugesetzt, mit kaltem Wasser verdünnt und unter langsamem Hinzugeben des Farbstoffs gefärbt; dabei steigert man die Temperatur allmälig bis zum Kochen.

Die Phtaleïne und die sulfonirten basischen Farbstoffe werden aus einem Farbbade gefärbt, welchem 10 Proc. (vom Gewicht der Baumwolle) Alaun hinzugefügt sind. Das Ausfärben wird bei 40° C. begonnen und unter langsamem Erhitzen bis zum Sieden vollendet.

3. *Auf Seide.* Sämmtliche Farbstoffe dieser Gruppe werden aus einem mit Essigsäure oder Schwefelsäure versetzten Bastseifenbad gefärbt. Nach dem Waschen folgt ein Aviviren durch Essig-, Wein- oder Schwefelsäure.

c) Wasserunlösliche saure Farbstoffe. In diese Classe gehören die meisten pastenförmigen Farbstoffe, hauptsächlich der Anthracenreihe. Sie finden fast ausschliesslich für Baumwolle und Wolle Verwendung.

1. *Auf Baumwolle.* Die erforderliche Beizung kann entweder in der vorhin angegebenen Weise mit Chromsalz oder mit Thonerde nach folgender Methode ausgeführt werden: Gut gereinigte Baumwolle wird während zwei Stunden in einem Bad von Natriumstannat (Zinnsoda) eingeweicht, ausgerungen und durch verdünnte Schwefelsäure von 2° Bé. gezogen. Nach gutem Auswaschen folgt ein Bad von Aluminiumacetat (7 bis 8° Bé.), in welchem die Baumwolle zwei Stunden verbleibt; man ringt danach gut aus und trocknet in einem Raume bei 40 bis 50° C. ungefähr zwölf Stunden lang. Nach dieser Zeit zieht man durch ein auf 50° C. erwärmtes Fixationsbad, welches aus 1000 Thln. Wasser und 20 Thln. geschlämmter Kreide besteht.

Das Ausfärben wird in einem Farbgefäss vorgenommen, welches in 500 bis 1000 ccm Wasser 7 Proc. Farbstoff (vom Gewicht der Baumwolle) enthält; man färbt eine halbe Stunde zwischen 30 und 40° C. und steigert die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 95° C. Das Probemuster wird gut gewaschen und in einem 3 pro Mille Seifenbade bei 70 bis 80° geseift. Für Alizarin folgt dem Ausfärben ein Schönen, durch Imprägniren des Musters mit $7^1/_2$ Proc. (vom Gewicht der Baumwolle) Türkischrothöl (Sulfoleat); nach einstündigem Dämpfen bei 2 kg Druck seift man und trocknet in gewöhnlicher Weise.

2. *Auf Wolle.* Die Zubereitung der Wolle geschieht für das Färben mit den hierher gehörenden Farbstoffen wie bei den wasserlöslichen Anthracenfarben; ebenso wird das Ausfärben in derselben Weise mit 4 bis 5 Proc. Farbstoff vorgenommen. — Um die verschiedenen Alizarinmarken auf ihre Nüance zu prüfen, bedarf man der Thonerdebeize. Die Wolle wird mit 10 Proc. Alaun, 6,5 Proc. Weinstein und 2 bis 3 pro Mille Zinnsalz angesotten und in einem Farbbade, welchem etwas Kreide oder Calciumacetat hinzugesetzt ist, ausgefärbt.

d) Basische und neutrale Farbstoffe. Neutrale Farbstoffe nennen wir solche, welche weder einen basischen Charakter haben, noch in 5 Proc. Natronlauge löslich sind. Es gehören hierher ausser Alkoholblau, Diphenylaminblau, Nigrosin und Indulin, Magdalaroth, welche basischer Natur sind, die Aether der Phtaleïne, das Indophenol und der Indigo. Mit Ausnahme der beiden letzteren finden diese Farbstoffe auf Baumwolle nur geringe Anwendung.

1. *Auf Wolle.* Die Farbstoffe werden in der vierzig- bis fünfzigfachen Menge Alkohol gelöst; die Wolle siedet man mit 5 Proc. Alaun und 2 Proc. Schwefelsäure an und färbt unter successiver Hinzugabe der Farbstoffmenge aus.

2. *Auf Seide.* Das Lösen der Farbstoffe geschieht wie beim Färben der Wolle. Die Seide wird in einem mit Schwefelsäure oder Essigsäure gebrochenen Seifenbade gefärbt; auf das Waschen folgt ein Aviviren mit Essigsäure.

3. *Auf Baumwolle.* Die basischen Farbstoffe werden auf tannirter Baumwolle, Indophenol und Indigo in der Küpe gefärbt. 2 bis 5 g der beiden letzteren Farbstoffe werden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, welchem man darauf 5 bis 7 g in wenig Wasser gelöschten Aetzkalk hinzufügt. Man verdünnt nun auf 100 bis 150 ccm, setzt nach und nach 5 bis 7 g Zinkstaub hinzu, lässt einige Zeit einwirken und verdünnt darauf auf 1 Liter. In das so bereitete Bad weicht man die Baumwolle ein, nimmt dieselbe nach kurzer Zeit ohne abzupressen heraus und lässt den Farbstoff durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sich entwickeln. Durch Eintauchen des Farbmusters in ein verdünntes Schwefelsäurebad (2 bis 3 Proc.) reinigt man die Faser von anhängendem Kalk.

Probedrucken. Beim Bedrucken der Baumwolle werden Farbstoff und Beize gleichzeitig aufgedruckt, und zwar in einem Zustande oder mit einem solchen Zusatz, dass eine Verbindung derselben nicht augenblicklich stattfindet. Durch Trocknen und in den meisten Fällen durch ein nachheriges Dämpfen findet die Vereinigung von Beize und Farbstoff in der Faser selbst statt. Das Bedrucken von Seide und Wolle erfordert eine Beize in der Regel nicht, da die Farbstoffe an sich genügende Affinität zur Faser besitzen.

a) Wasserlösliche basische Farbstoffe. 1. *Auf Baumwolle.* Die Faser bedarf keiner vorherigen Zubereitung; das Gewebstück muss glatt und möglichst vom Flaum befreit sein.

2 bis 4 g Farbstoff werden in 40 ccm Essigsäure und 20 ccm Wasser heiss gelöst; in diese siedende Lösung giebt man unter stetem Umrühren eine Emulsion von 15 bis 20 g weisser Stärke und 40 ccm Wasser und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe ein gleichmässiges Aussehen erhält. Nach vollständigem Erkalten setzt man eine kalte Lösung von 7 g Tannin und 5 g Natriumacetat in 20 g Essigsäure zu und entfernt durch Sieben die allenfalls gebildeten und das Drucken störenden Knollen. Das Aufdrucken geschieht mit einer kleinen Rouleauxmaschine oder in Ermangelung derselben mit Holzmodellen. Man trocknet und setzt das bedruckte Gewebe eine halbe bis eine Stunde trockenem Dampfe aus, um die Essigsäure zu entfernen und die Lackbildung zu bewirken. Nach dem Dämpfen lässt man das Probemuster erkalten und bringt es alsdann in ein Brechweinsteinbad (6 g im Liter), wäscht und lässt trocknen.

2. *Auf Wolle.* Die Farbstofflösung wird mit Gummi verdickt (oft unter Zusatz von etwas Natriumacetat und Essigsäure oder Weinsäure) aufgedruckt. Das Muster wird sodann getrocknet, gedämpft und gewaschen.

3. *Auf Seide* druckt man in derselben Weise wie auf Wolle.

b) Wasserlösliche saure Farbstoffe. 1. *Auf Baumwolle.*

Zur Vorbereitung der Faser wird das Baumwollgewebe in eine 5° Bé. starke, erwärmte Lösung von Zinnsoda (Natriumstannat) eingetaucht, nach einer halben Stunde herausgenommen, ausgepresst und durch Schwefelsäure von 1,5° Bé. gezogen, gut gewaschen und getrocknet. — Eine andere Vorbereitung besteht in dem Oelen, wobei die Baumwolle in eine fünf- bis siebenprocentige Lösung von Türkischrothöl (Sulfoleat) eingetaucht, dann ausgepresst und getrocknet wird; zuweilen folgt noch eine Behandlung mit Zinncomposition.

Für die Bereitung der Druckfarben kommen in der Praxis für die hierher gehörenden Farbclassen verschiedene Mordants zur Verwendung. α) Für Farben der Anthracenreihe. Alizarinblau S, Cöruleïn werden in 200 ccm Gummilösung (600 g in 1 Liter), 20 g Farbstoff, 50 ccm Essigsäure von 8° Bé., 25 ccm Chromacetat von 20° Bé., 5 ccm Calciumacetat von 18° Bé. und 10 ccm Natriumbisulfit (38° Bé.) eingetragen, gut ge

mischt, gesiebt und auf geöltes Gewebe gedruckt. Nach dem Trocknen wird 1 bis $1^1/_2$ Stunden gedämpft, sodann in einem Seifenbade von 4 g pro Liter eine halbe Stunde auf 55^0 C. und eine halbe Stunde bei allmälig steigender Temperatur bis 100^0 erhitzt. — β) Die Azofarbstoffe fixirt man in folgender Weise: 4 bis 5 g Farbstoff werden in 300 ccm Wasser gelöst, 100 ccm Traganthgummilösung (80 g in 1 Liter), 50 ccm Aluminiumacetat (15^0 Bé.) und 16 ccm Magnesiumacetat (20^0 Bé.) hinzugesetzt; diese Mischung druckt man auf mit Zinnverbindungen präparirtem Gewebe, trocknet, dämpft und wäscht, wenn nöthig, mit kaltem Wasser. — γ) Für den Druck mit den Phtaleïnen, einigen Azofarbstoffen und mit den sulfurirten Triphenylmethanfarben ist folgendes Verfahren empfehlenswerth. Die wässerige Lösung von 4 bis 6 g Farbstoff wird vermischt mit 500 ccm Traganthlösung (80 g in 1 Liter), 500 ccm Albuminlösung (500 g in 1 Liter) und mit 25 g in Wasser angerührtem Zinkoxyd; dem Drucken geht ein Sieben dieser Mischung voran; ein ein- bis anderthalbstündiges Dämpfen und ein Waschen mit kaltem Wasser folgt demselben.

2. *Auf Wolle.* Die Phtaleïne werden in wässeriger Lösung mit Gummi verdickt, gedruckt, gedämpft und gewaschen; Azofarbstoffe u. s. w. werden verdickt, nachdem man zur Farbstofflösung 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure (vom Gewicht des Farbstoffs) hinzugefügt hat. Oft ist auch ein Zusatz von Aluminiumacetat (für Bordeaux) oder von 2 Thln. Alaun und $1^1/_2$ Thln. Natriumphosphat anzurathen. Die Druckproben bedürfen des Dämpfens und des längeren Waschens.

3. *Auf Seide* druckt man, nachdem die Farbstofflösungen mit Gummiwasser verdickt und mit etwas Essigsäure versetzt sind; Dämpfen und Waschen ist erforderlich.

c) Wasserunlösliche Farbstoffe. Die Farbstoffe dieser Classe finden fast nur auf Baumwolle Verwendung; für den Wolldruck ist ihre Anwendung eine beschränkte.

Probedrucken auf Baumwolle. Das Fernhalten aller Eisenverbindungen ist für den Druck mit den hierhergehörenden Farbstoffen, den Alizarinen, den Purpurinen, dem Nitroalizarin und Galloflavin Bedingung; in den meisten Fällen bildet man den Thonerdelack. Die Zusammensetzung der Druckfarbe ist folgende: 20 Thle. Alizarin, 8 Thle. Calciumacetat ($9,5^0$ Bé.), 17,5 Thle. Aluminiumacetat ($5,5^0$ Bé.), 10 Thle. Zinnoxalat [1]), 40 Thle. Verdickung [2]) und 1 Thl. Olivenöl. Man mischt diese Reagentien kalt, druckt, trocknet, dämpft und seift in einem

---

[1]) Zur Darstellung von Zinnoxalat löst man 10 Thle. Zinnchlorür in 40 Thln. Wasser, neutralisirt mit Sodalösung und filtrirt den Niederschlag. Auf 100 Thle. dieser Paste fügt man 3 bis 4 Thle. Oxalsäure hinzu und erhitzt bis zur Lösung des Zinnhydroxyduls.

[2]) Die Verdickung wird durch Kochen von Stärke mit Wasser hergestellt (150 g in 1 Liter), welchen 20 Proc. gewöhnliche Essigsäure und etwas Traganthgummilösung hinzugesetzt sind.

schwachen Seifenbade bei 70 bis 80° C. — Das Drucken mit Alizarinblau, Cöruleïn, Galleïn u. s. w., welche zuweilen als Chromlacke Verwendung finden, geschieht in gleicher Weise, wie für Alizarin S angegeben worden ist. Vor dem Gebrauch lässt man diese Farbstoffe einige Tage mit Natriumbisulfit in Berührung, um sie in die wasserlöslichen Doppelverbindungen überzuführen. — Das Indophenol kann nicht nach den eben angegebenen Methoden fixirt werden, sondern muss ähnlich dem Indigo in reducirtem Zustande auf die Faser gebracht werden. Zu dem Ende wird der fein geriebene Farbstoff mit Essigsäure erhitzt und mit so viel Zinnhydroxydul versetzt, bis sich die Farbe in eine hell graubraune verwandelt hat. Diese Paste wird verdickt und gedruckt; darauf lässt man das Muster einige Zeit an der Luft hängen und entwickelt endlich die Farbe in einem warmen Bade von Kaliumbichromat (7 g in 1 Liter).

Prüfung der Farbstoffe auf Echtheit. Die Bezeichnung „echt“ ist eine sehr relative; im allgemeinen Sinne wird man darunter verstehen müssen, dass der Farbstoff denjenigen Einflüssen, welchen er in seiner Anwendung am meisten ausgesetzt ist, mehr oder minder vollständig widersteht. Der Baumwollfärber oder -drucker wird seine Farben auf ihr Verhalten gegen Seife und Licht prüfen; der Wollfärber wird Versuche über Walk- und Lichtechtheit vorzunehmen haben.

Lichtechtheit. Unter dem dauernden Einflusse von Licht und Luft erleiden die meisten Farben eine Veränderung der Nüance. Eine genaue Grenze zwischen lichtechten und lichtunechten Farben lässt sich kaum ziehen, weil wir Farben von jedem Grade der Lichtechtheit kennen; absolut lichtechte sind unter den kohlenstoffhaltigen Farbstoffen wohl überhaupt nicht zu finden; vielmehr kann man diese Eigenschaft nur einigen Erd- und Mineralfarben zuschreiben.

Ueber die Lichtbeständigkeit der organischen Farbstoffe hat Chevreul Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass die verändernde Einwirkung des Lichts unter Beihülfe von Sauerstoff und Feuchtigkeit beschleunigt wird, dass die Echtheit durch die Natur der Faser ebenso sehr beeinflusst wird wie durch die angewendeten Beizen. — Den weitaus echtesten Farbstoffen sind die sich vom Anthracen ableitenden hinzuzuzählen (Alizarin, Purpurin u. s. w.), ferner die Induline und das Anilinschwarz. Ihnen am nächsten stehen die Azofarbstoffe (Ponceaux, Roccellin), welche auf Wolle ziemlich lichtbeständig sind, auf Baumwolle jedoch für unecht gelten. Den geringsten Grad von Lichtbeständigkeit besitzen die Triphenylmethanfarbstoffe, die Safranine und Phtaleïne.

Unter den Methoden zur Bestimmung der Lichtechtheit ist die von O. N. Witt vorgeschlagene [1]) die empfehlenswertheste. In einen Photographiecopirrahmen spannt man ein Stück Cartonpapier, dessen obere

[1]) Textile Colorist Vol. VIII, Nr. 94, Philadelphia, Oct. 1886.

Seite weiss, dessen untere Seite schwarz ist und in welchem sich mehrere runde 3 cm im Durchmesser haltende Löcher befinden. Unter diesen Carton legt man das zu untersuchende oder die zu vergleichenden Muster, schliesst den Rahmen und setzt ihn während einer bestimmten Zeit dem directen Sonnenlicht oder dem zerstreuten Tageslicht aus. Den Fortschritt der etwaigen Zerstörung des Farbstoffs kann man verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit die eine Hälfte des Copirrahmens öffnet; man wird dann auf unverändertem Grunde mehrere Kreise von blasserer oder in anderer Weise veränderter Nüance wahrnehmen.

Seifenechtheit. Die Einwirkung der Seife bestimmt man dadurch, dass man das Probemuster eine halbe Stunde lang in siedender, neutraler, einprocentiger Seifenlösung kocht. Die Farben der Probemuster, welche während dieser Zeit keine wesentliche Veränderung erleiden, sind als „echt" anzusprechen.

Einwirkung von Alkalien und Säuren. Zur Feststellung des Verhaltens gegen diese Reagentien bedient man sich einer zehnprocentigen Lösung, in welche man das betreffende Muster auf kurze Zeit einlegt und darauf wiederholt mit reinem Wasser wäscht. Je nach dem Unterschied, welcher zwischen der so behandelten und der ursprünglichen Probe sichtbar wird, kann der Grad der Echtheit einer Farbe (in dieser Beziehung) bestimmt werden. — Die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien ist nur bei Baumwollstoffen zu prüfen, weil Seide und Wolle schon an sich von verdünnten Alkalilösungen angegriffen werden.

Colorimetrische Prüfung der Theerfarbstoffe. Zur Ermittelung des relativen Gehalts zweier Farbstoffe an „färbender Materie" ist zuweilen die Anwendung des Colorimeters zulässig. Diese Prüfungsweise giebt jedoch über die Nüance der Farbstoffe keine Auskunft und sollte nur in solchen Fällen benutzt werden, wo man sich über die Natur derselben und ihre etwaigen Verunreinigungen klar ist. Sehr brauchbar ist sie in dem Falle, wo der Fabrikant im Laufe der Fabrikation leicht und schnell über die Ausgiebigkeit seiner Erzeugnisse Auskunft erlangen bezw. sie mit einem Normaltypus vergleichen will.

Die Methode beruht darauf, dass die Mengen eines Farbstoffs, welche in zwei verschiedenen wässerigen oder alkoholischen Lösungen vorhanden sind, deren Farbenintensität man mittelst des Colorimeters gleich gefunden hat, sich verhalten wie die Volumina dieser Lösungen. Hat man z. B. eine Normallösung von 100 ccm und muss man die Lösung einer zu untersuchenden Probe desselben Farbstoffs auf 125 ccm verdünnen, um einen mit der Normallösung übereinstimmenden Farbenton zu erhalten, so kann daraus geschlossen werden, dass die in Lösung befindlichen Farbstoffmengen oder die Ausgiebigkeit gleicher Mengen zweier Farbstoffe sich verhalten wie 4 : 5.

Das Colorimeter in seiner einfachsten Form besteht in einem Kasten, welcher an einem Ende die Fassung für zwei calibrirte, unten

geschlossene Glasröhren besitzt. Auf der entgegengesetzten Seite befindet sich in der Mitte der Wand eine Oeffnung, welche dazu dient, den unteren Theil der Röhren beobachten zu können, sobald dieselben vom Tageslicht beleuchtet werden. Die beiden Glasröhren sind gewöhnlich 14 bis 15 mm weit, 33 cm lang und von reinem, weissem, gleichmässig starkem Glase gefertigt; sie sind in zwei Hälften getheilt, deren obere je in 100 gleich grosse Theile graduirt sind.

Die Ausführung einer Untersuchung geschieht wie folgt: In eine der Glasröhren füllt man genau bis zum Nullpunkt die Normalfarbstofflösung (*a*), in die andere die zu prüfende Farblösung (*b*), welche die gleiche Gewichtsmenge wie die Normallösung enthält; man reinigt die Röhren äusserlich sehr sauber, senkt sie in den Kasten ein und beobachtet durch die Oeffnung die Farbe der Lösungen, indem man directes Sonnenlicht oder gleichmässiges Tageslicht einfallen lässt. Findet man eine Ungleichheit in den Farbentönen, so fügt man der tieferen Wasser bezw. Alkohol hinzu, schüttelt gut durch, beobachtet von Neuem und setzt dies so lange fort, bis scheinbar gleiche Stärke der Lösungen erzielt worden ist. Hat man beispielsweise das Volumen der stärkeren Lösung (*b*) auf 125 ccm erhöhen müssen, um eine mit der Normallösung (100 ccm) gleiche Intensität zu erzielen, so verhält sich die Ausgiebigkeit der Lösung $b:a = 125:100$, d. h. die Farbkraft des zu prüfenden Farbstoffs ist 25 Proc. grösser als die des Types.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe[1]. a) *Allgemeines.* In Bezug auf den Nachweis der Farbstoffe erweist sich die Absorptionsspectralanalyse von grossem Nutzen, wenn sie zweckmässig mit anderen chemischen Untersuchungsmethoden verknüpft wird. Das Princip der Erkennung organischer Stoffe durch das Spectrum läuft darauf hinaus, dass man dieselben, falls sie nicht an sich Lösungen mit charakteristischem Spectrum liefern, in Verbinduugen überführt, welche derartige Reactionen geben.

Fig. 101.



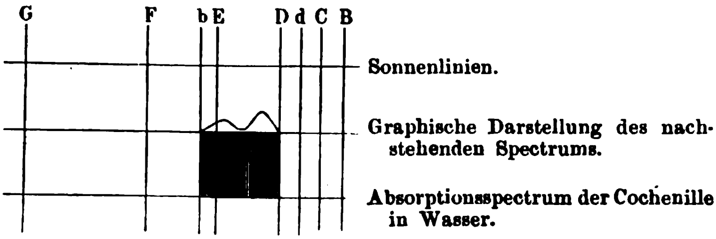
Der zur Absorptionsspectralanalyse dienende Apparat besteht aus einem sogenannten Taschenspectroskop (Browning'sches Spectroskop, Fig. 101). Seine Einstellung geschieht in folgender Weise: Man

[1] Herr St. von Kostanecki hat die Güte gehabt, die Bearbeitung dieses Capitels zu übernehmen.

öffnet ein wenig den innerhalb der Kapsel *B* liegenden Spalt durch Drehung des Ringes *D* und zieht das hintere Rohr, den Collimator, aus, bis die Sonnenlinien *E*, *b* (im Grünen) am deutlichsten sichtbar sind. Erst wenn diese Linien scharf hervortreten, schreitet man zur Analyse. Der Uebelstand des Apparates ist der Mangel einer Scala. Um diesem abzuhelfen, hat H. W. Vogel am Kopf des Instrumentes ein verschiebbares Reflexionsprisma *P* und eine Spiegelvorrichtung *m* angebracht, so dass man zwei Spectren derselben Lichtquelle unter einander liegend erhält, von denen das eine als Scala, das andere zur Beobachtung der zu untersuchenden Spectra dient.

Hält man bei der Beobachtung die Lösung des betreffenden Farbstoffs in einem Reagensglase vor den Spalt des auf den Himmel gerichteten Spectroskops, so erscheinen bei passender Verdünnung Auslöschungen im Spectrum, die sich in folgender Weise graphisch darstellen lassen.

Fig. 102.



Die meisten Lösungen zeigen nur bei bestimmter Verdünnung, die oft durch zeitraubende Versuche gefunden werden muss, charakteristische Absorptionsstreifen. Man kann das Verfahren jedoch abkürzen, wenn man auf concentrirte, im Reagensglase befindliche Lösungen der absorbirenden Substanz vorsichtig Verdünnungsflüssigkeit giesst, so dass sie obenauf schwimmt. Die Lösung vertheilt sich dann nach oben und man erhält dadurch Schichten verschiedener Verdünnung über einander. Bewegt man alsdann das Glas senkrecht am Spalt vorbei, so kann man leicht die Absorption bei verschiedener Concentration beobachten.

Die spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe auf gefärbten Zeugen wird folgendermaassen bewerkstelligt. Man extrahirt die Zeugfarbe mit Alkohol, wodurch viele Theerfarben in Lösung gehen; ihre Löslichkeit in Aether oder Amylalkohol gewährt ein weiteres Mittel, sie aus wässerigen Lösungen abzuscheiden.

Die mit Beizen auf Stoffen befestigten Farben werden durch Erwärmen mit Salzsäure, welche die Beize löst, in Lösung gebracht und durch Amylalkohol oder Aether extrahirt. Bei diesen Untersuchungen ist jegliches Filtriren zu vermeiden, da manche nur spurenweise vorhandene Stoffe leicht von dem porösen Filter absorbirt werden; die

Trennung der Flüssigkeiten von den Niederschlägen muss durch Abheben mittelst dünner Pipetten (fein ausgezogener Glasröhren) geschehen.

Hat man einen Farbstoff spectroskopisch erkannt, so sollte man sein Spectrum mit demjenigen des reinen Farbstoffs vergleichen. Das Vogel'sche Spectroskop gestattet dies auf leichte Weise; man hat nur nöthig, die Lösung des reinen Farbstoffs vor den Spiegel zu bringen und zu sehen, ob die beiden Spectra als identisch anzusprechen sind.

b) *Die Erkennung der einzelnen Farbstoffe.* 1. *Alizarin.* Dasselbe zeigt charakteristische Streifen, wenn man die alkoholische Lösung mit Kaliumhydroxyd versetzt (Curve 1, S. 573).

Unterscheidung des künstlichen und des natürlichen Alizarins. Künstliches Alizarin zeigt in alkoholischer Lösung für sich keine Streifen, sondern nur eine Ablöschung von violet bis grün, um so weiter nach *D* gehend, je concentrirter die Lösung ist; das natürliche, stets purpurinhaltige Alizarin zeigt in alkoholischer Lösung ohne weiteren Zusatz Absorptionsstreifen des Purpurins (Curve 2).

Unterscheidung der Isomeren des Alizarins. Die Lösungen der sieben Isomeren des Alizarins (Purpuroxanthin, Chinizarin, Anthraflavin u. s. f.) in concentrirter Schwefelsäure zeigen unter einander verschiedene Spectra (Curve 4 bis 10); Alizarin liefert in Schwefelsäurelösung ein ähnliches Spectrum (Curve 3) wie die Isoanthraflavinsäure; allein durch ihre verschiedenen Lösungsfarben in Alkali sind sie leicht zu unterscheiden.

Nachweis von Alizarin und Purpurin neben einander. Es ist leicht, kleine Mengen Purpurin neben viel Alizarin in alkoholischer Lösung zu entdecken (s. o.). Um wenig Alizarin in Purpurin nachzuweisen, setzt man die Lösung des Gemenges in Natriumhydroxyd dem Lichte aus; Purpurin wird dadurch zu Phtalsäure oxydirt, während Alizarin unverändert bleibt. Man säuert nachher mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Das in Lösung gegangene Alizarin wird darauf an seinem Spectrum erkannt.

2. *Alkannawurzel.* Die alkoholische Lösung giebt vier, die alkalische zwei Streifen (Curve 11 und 12).

3. *Chinolinroth.* Die alkoholische, schön fluorescirende Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen (Curve 13).

4. *Cochenille* giebt in wässeriger, alkoholischer oder alkalischer Lösung charakteristische Streifen (Curve 14 und 15), deren Lage und Stärke nach der Menge des zugesetzten Reagens verschieden sind. Auf Zusatz von Salpetersäure zu der Cochenillelösung erhält man zwei Streifen (Curve 16), die mit denen der alkoholischen Lösung übereinstimmen.

5. *Corallin* giebt mit Alkohol und Wasser eine fuchsinähnliche Lösung, welche auch fast denselben Absorptionsstreifen liefert (Curve 17 und 18); unterscheidet sich jedoch von dem Fuchsin dadurch, dass sich die Lösung auf Zusatz von Essigsäure unter Verschwinden des Absorptionsstreifens gelb färbt.

6. *Chrysophansäure* liefert in Lösung in concentrirter Schwefelsäure zwei verwaschene Streifen, welche mit denjenigen des Chrysazins (Curve 8) annähernd übereinstimmen.

7. *Eosin.* Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen (Curve 19), die sich bei concentrirten Lösungen zu einem kräftigen Streifen vereinigen. Auf Zusatz von Salpetersäure verschwindet die Fluorescenz und die Streifen (Unterschied von Safranin). Die dem Eosin verwandten Farbstoffe — Erythrosin, Safrosin, Phloxin, Rose Bengale, Uramin — verhalten sich dem Eosin analog; ihre Spectra sind nur mehr oder weniger verschoben.

8. *Fuchsin* giebt in verdünnter wässeriger Lösung einen Streifen (Curve 20), welcher nach Zusatz von Säuren unverändert bleibt (Unterschied von Corallin).

9. *Magdalaroth.* Die alkoholische Lösung fluorescirt stark und zeigt ein charakteristisches Spectrum, welches weder von Säuren noch von Ammoniak verändert wird (Curve 21).

10. *Purpurin* s. *Alizarin.* Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Kaliumhydroxyd Curve 22.

11. *Rothholz* liefert in verdünnter wässeriger Lösung einen Absorptionsstreifen (Curve 23). Durch Hinzufügen von Ammoniak wird die Absorption gesteigert (Curve 24).

Nachweis von Rothholz neben Blauholz. Die wässerige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nimmt vorzugsweise Rothholzfarbstoff, weniger Blauholzfarbstoff auf. Verdünnt man den ätherischen Auszug mit Alkohol und setzt Ammoniak hinzu, so erkennt man den Rothholzstreifen sehr gut; daneben tritt nur schwach der Blauholzstreifen hervor (s. d.), während derselbe in der zurückbleibenden wässerigen Lösung bei Zusatz von Ammoniak deutlich zu erkennen ist.

12. *Rufigallussäure.* Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei charakteristische Streifen (Curve 25).

13. *Safflor.* Das Absorptionsspectrum der rothen alkoholischen Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen auf *b*, *E*. Auf Alkalihydroxydzusatz verschwindet derselbe.

14. *Safranin.* Die alkoholische fluorescirende Lösung giebt einen dem Eosin ähnlichen, aber schwächeren Absorptionsstreifen. Salpetersäure verändert ihn nicht (Curve 26).

15. *Santelholz.* Verdünnte alkoholische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen (Curve 27). Zusatz von Salpetersäure lässt diese Streifen verschwinden und statt derselben einen Schatten im Grün entstehen.

Die gelben Farbstoffe geben meistens nur eine theilweise Auslöschung des Spectrums von dem violeten Ende ab; sie ist sehr abhängig von der Concentration der Lösung. — Charakteristische Spectra liefern folgende Farbstoffe.

16. *Curcuma* giebt in verdünnter alkoholischer, mit Ammoniak versetzter Lösung Curve 28.

17. *Drachenblut* liefert in gleicher Lösung wie Curcuma Curve 29.

18. *Fluorescin* in verdünnter ammoniakalischer Lösung Curve 30.

19. *Nitroalizarin.* Die alkoholische Lösung giebt zwei verwaschene Bänder (Curve 31); auf Zusatz von Kaliumhydroxyd wird das Spectrum verändert (Curve 32).

Von den grünen Farbstoffen verdienen die Spectra der folgenden angeführt zu werden:

20. *Aldehydgrün.* Die alkoholische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen, dessen Stärke von der Concentration abhängig ist (Curve 34 *a* und *b*). Auf Hinzugabe von sehr wenig Salpetersäure wird der Streifen nach Roth hin verschoben (Curve 35) (Unterschied von Jod- und Malachitgrün).

21. *Jodgrün* giebt in alkoholischer Lösung Curve 33; verdünnt man die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser, so erscheint der Absorptionsstreifen nach Grün hin verschoben (Unterschied von Aldehyd- und Malachitgrün).

22. *Malachitgrün* giebt in alkoholischer Lösung dasselbe Spectrum wie Aldehydgrün (Curve 34). Durch Ammoniak wird die Lösung entfärbt (Unterschied von Jod- und Aldehydgrün).

Unter den blauen und violeten Farbstoffen wollen wir die Spectra nachfolgender mittheilen:

23. *Anilinblau* liefert in alkoholischer Lösung Curve 37.

24. *Berliner Blau* zeigt in oxalsaurer Lösung zweiseitige Absorption, das Roth und Gelb und das Violet. Die Stärke der Absorption ist von der Concentration abhängig.

25. *Blauholz.* Der Blauholzfarbstoff liefert in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak einen sehr charakteristischen Streifen bei *D* (Curve 38).

26. *Cyanin* zeigt in alkoholischer Lösung einen dem Anilinblau ähnlichen Streifen (Curve 39); ganz analog verhält sich die wässerige Lösung (Unterschied von Anilinblau).

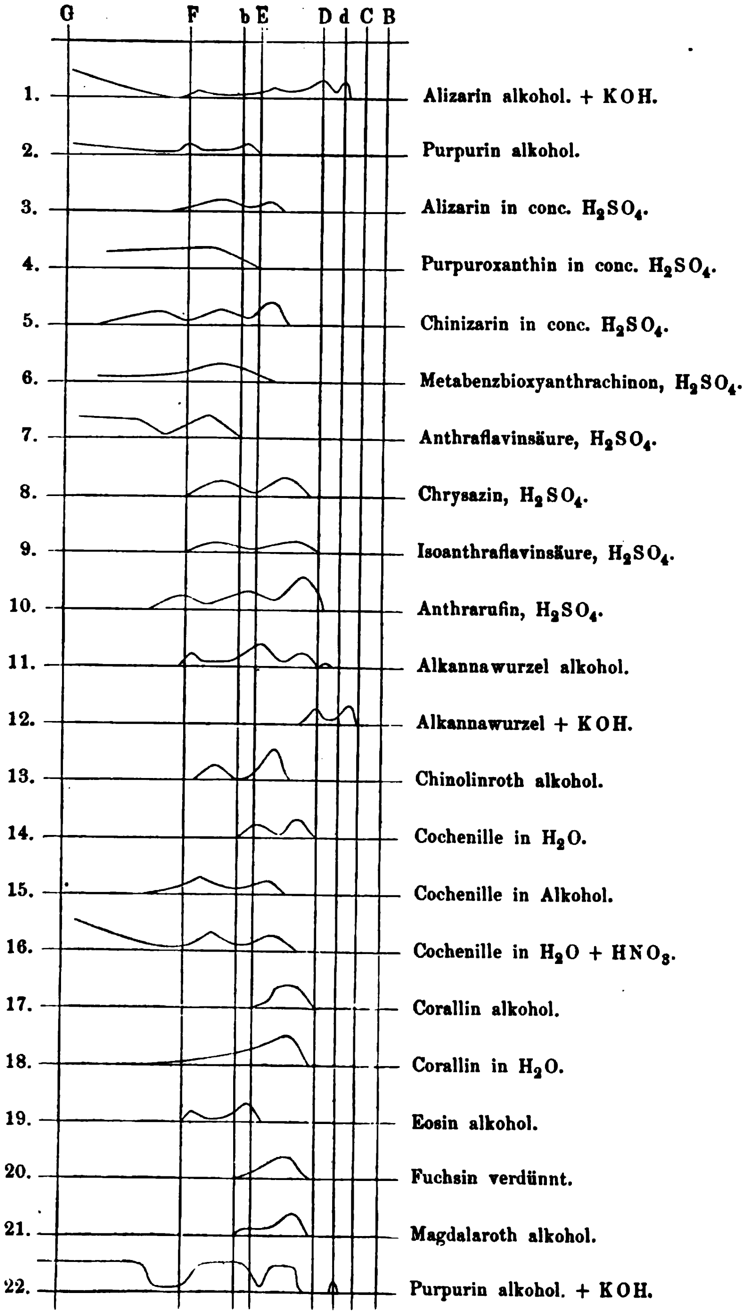
27. *Indigo.* Die Lösung von Indigo in Schwefelsäure liefert in sehr verdünntem Zustande den Streifen, welchen Curve 40 darstellt.

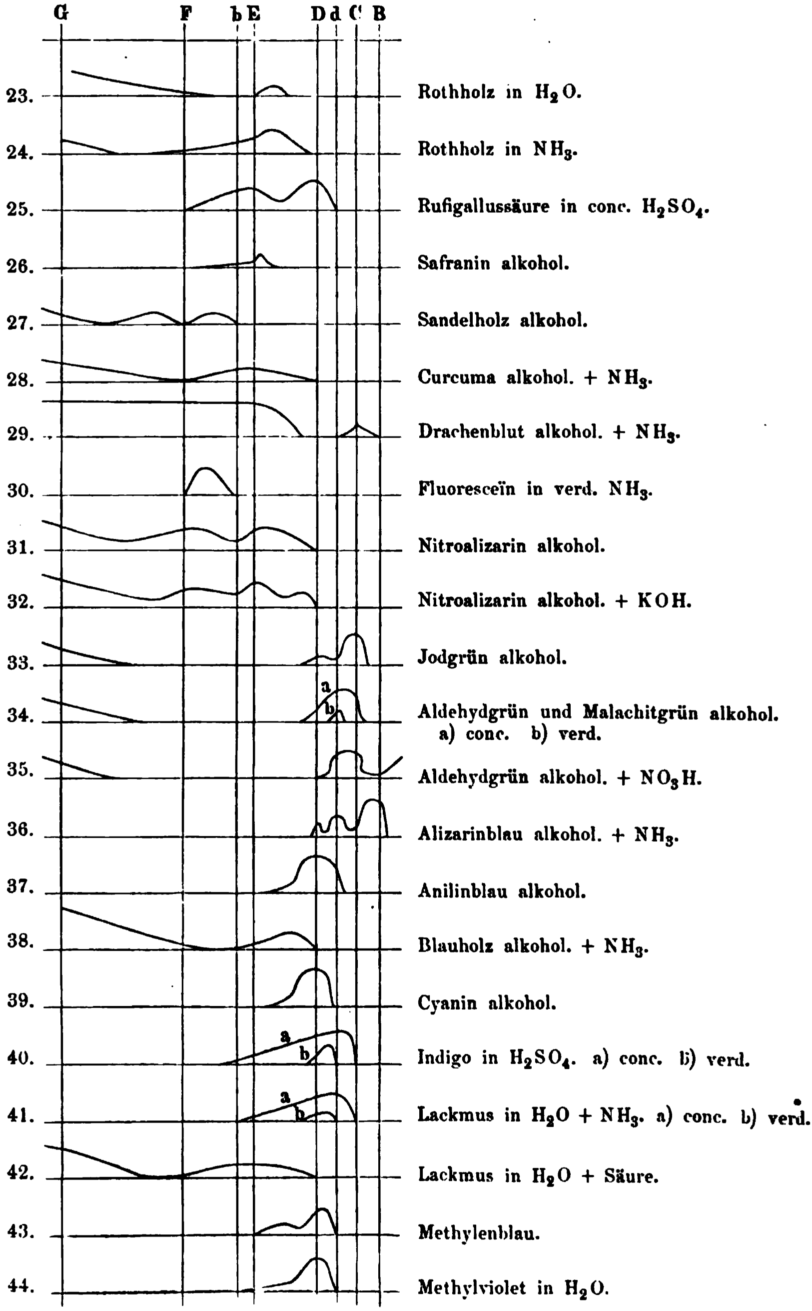
28. *Lackmus.* Die alkalische Lösung zeigt einen Streifen (Curve 41). Hinzufügen von Säure verändert das Spectrum vollständig (Curve 42).

29. *Methylenblau* liefert in salzsaurer, wässeriger Lösung zwei Streifen, wie sie durch Curve 43 veranschaulicht werden.

30. *Methylviolet* zeigt in alkoholischer wie in wässeriger Lösung dasselbe Spectrum (Curve 44).

31. *Alizarinblau.* Das Spectrum der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Ammoniak ist sehr charakteristisch in Curve 36 dargestellt.


G F b E D d C B
1. Alizarin alkohol. + KOH.
2. Purpurin alkohol.
3. Alizarin in conc. H_2SO_4.
4. Purpuroxanthin in conc. H_2SO_4.
5. Chinizarin in conc. H_2SO_4.
6. Metabenzbioxyanthrachinon, H_2SO_4.
7. Anthraflavinsäure, H_2SO_4.
8. Chrysazin, H_2SO_4.
9. Isoanthraflavinsäure, H_2SO_4.
10. Anthrarufin, H_2SO_4.
11. Alkannawurzel alkohol.
12. Alkannawurzel + KOH.
13. Chinolinroth alkohol.
14. Cochenille in H_2O.
15. Cochenille in Alkohol.
16. Cochenille in $H_2O + HNO_3$.
17. Corallin alkohol.
18. Corallin in H_2O.
19. Eosin alkohol.
20. Fuchsin verdünnt.
21. Magdalaroth alkohol.
22. Purpurin alkohol. + KOH.


G F b E D d C B
23. Rothholz in H_2O.
24. Rothholz in NH_3.
25. Rufigallussäure in conc. H_2SO_4.
26. Safranin alkohol.
27. Sandelholz alkohol.
28. Curcuma alkohol. + NH_3.
29. Drachenblut alkohol. + NH_3.
30. Fluoresceïn in verd. NH_3.
31. Nitroalizarin alkohol.
32. Nitroalizarin alkohol. + KOH.
33. Jodgrün alkohol.
34. Aldehydgrün und Malachitgrün alkohol. a) conc. b) verd.
35. Aldehydgrün alkohol. + NO_3H.
36. Alizarinblau alkohol. + NH_3.
37. Anilinblau alkohol.
38. Blauholz alkohol. + NH_3.
39. Cyanin alkohol.
40. Indigo in H_2SO_4. a) conc. b) verd.
41. Lackmus in H_2O + NH_3. a) conc. b) verd.
42. Lackmus in H_2O + Säure.
43. Methylenblau.
44. Methylviolet in H_2O.

Analyse der Farbstoffe auf der Faser[1]. Die Methoden zur Erkennung der Farbstoffe auf der Faser lassen noch viel zu wünschen übrig, weil weder das analytische Verhalten derselben bis jetzt vollständig durcharbeitet ist, noch Methoden bekannt sind, sämmtliche Farbstoffe in einfacher Weise schnell und sicher zu erkennen. Ferner gelangen in der Färberei und Druckerei sehr häufig mehrere Farbstoffe gleichzeitig zur Anwendung, wodurch sich die charakteristischen Reactionen der einzelnen Farbstoffe verdecken. Eine weitere Schwierigkeit liegt endlich darin, dass das Verhalten der Farbstoffe zuweilen von der Natur der Faser und der angewendeten Beize beeinflusst wird.

In manchen Fällen giebt die Analyse der Beize Andeutungen über die Natur des Farbstoffs; dieselbe ist folglich niemals zu unterlassen. Unorganische Beizen bestimmt man nach dem Einäschern des Stoffmusters nach dem üblichen Gange der qualitativen Analyse. Manchmal ist es von Nutzen, zunächst den Farbstoff zu zerstören, z. B. durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass nicht etwa die Beize selbst dadurch verändert wird. Die Erkennung organischer Beizen neben unorganischen bietet Schwierigkeiten; es lassen sich hierfür keine allgemeinen Methoden angeben, und der Analytiker muss für jeden besonderen Fall sich selbst ein Verfahren ausarbeiten.

Für denjenigen, welcher mit dem allgemeinen Verhalten der Farbstoffe sowie mit ihrer Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck vertraut ist, bietet die Analyse auf der Faser weniger Schwierigkeiten; denn beim blossen Anblick des Musters wird er oft schon ohne weitere Reactionen erkennen, mit welcher Art von Farbstoff oder mit welchen Gemischen dasselbe gefärbt ist, bezw. welche Farbstoffe bei der Untersuchung nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Zur Untersuchung nach den folgenden Tabellen übergiesst man Abschnitte des Stoffes in kleinen Porcellanschalen mit den angegebenen Reagentien in mässig concentrirter Lösung. Ein zweites Muster wird daneben im Probirgläschen mit einer verdünnten Lösung von demselben Reagens erwärmt.

Hat man auf diese Weise den Farbstoff gefunden, so färbt man Muster des gleichen Stoffes mit demselben reinen Farbstoff, dessen Gegenwart man auf der Faser vermuthet und untersucht das Verhalten desselben gegen die gleichen Reagentien, wodurch der aus der analytischen Prüfung abgeleitete Schluss bestätigt oder hinfällig gemacht wird.

---

[1] Dieses Capitel ist vollständig dem ausgezeichneten Werke von Professor J. J. Hummel: „The Dyeing of textile fabrics“ entnommen.

Rothe Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Fuchsin.	Gelb.	Gelb.	Zuerst Braun, bei längerer Einwirkung beinahe farblos
Säure-Fuchsin.	Zieht theilweise mit bläulichrother Farbe ab, die Farbe auf der Faser bleibt unverändert.	Wie bei HCl.	Braun.
Safranin.	Verdünnte ist ohne Wirkung, concentrirte bewirkt blaue Färbung auf der Faser.	Anfangs schwarze, bald in Grün übergehende Färbung.	Rothe Lösung.
Eosin.	Blassgelb.	Hellgelb	Gelbe fluorescirende Lösung.
Methyleosin.	Gelb.	Gelb.	Roth fluorescirende Lösung.
Erythrosin.	Bräunlichgelber Niederschlag.	Gelb.	Faser und Lösung roth.
Phloxin.	Gelb.	Gelb.	Faser und Flüssigkeit roth.
Aurin.	Gelb.	Gelb.	Lösung deutlich roth.
Magdalaroth.	Unverändert.	Unverändert.	Unverändert

;offe.

NH_4OH	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reactionen
Entfärbt.	Entfärbt.	Zieht ab und liefert blaurothe Lösung.	Natriumsulfit entfärbt. Fuchsin kann man von Orseille und Aurin wie folgt unterscheiden: Amylalkohol extrahirt mit blaurother Farbe (Fuchsin), mit gelber Farbe (Aurin), mit blassrother oder violeter Farbe (Orseille). Der alkoholische Auszug mit $NH_4.OH$ wird entfärbt: Fuchsin, wird blauroth: Aurin, bleibt unverändert: Orseille.
;ntfärbt. Die arbe erscheint ach und nach an der Luft wieder.	Wie Fuchsin.	Die Farbe wird sehr wenig abgezogen.	
Vie bei NaOH.	Entfärbt beim Erhitzen.	Der Farbstoff wird abgezogen, die Lösung fluorescirt roth.	
;elb; die Flüsigkeit fluorescirt gelb.	Orangegelb, die Flüssigkeit hellgelb.	Lösliche Eosine werden nicht ausgezogen, wenn sie gut ausgefärbt sind, Sprit-Eosine werden schnell von absolutem Alkohol extrahirt.	Sehr verdünntes NH_4OH giebt eine rothe Flüssigkeit bei löslichen Eosinen. Beim Kochen mit NaO H (20 bis 40 Proc.) giebt Eosin G orangerothe Lösung, welche bei weiterem Kochen purpurroth, am Ende blau wird mit stark grüner Fluorescenz. Die Farbe und Fluorescens ändern sich nicht beim Verdünnen. Eosin B giebt beim Kochen mit KOH bläulichviolete Lösung mit hellgrüner Fluorescenz. Beim Verdünnen bekommt man röthlichpurpurne Lösung. Bromnitrofluorescein giebt beim Kochen mit KOH olivengrüne Lösung ohne Fluorescenz.
Vie bei NaOH.	Desgl.	Roth fluorescirende Lösung.	
Vie bei NaOH.	Wie Eosin.	Wie Methyleosin	
—	—	—	
Vie bei NaOH.	—	Extrahirt die Farbe.	
Unverändert.	Wirkt nur wenig ein, Faser schwach blau.	Extrahirt ganz wenig. Die Lösung fluorescirt.	Die Entdeckung von Magdalaroth auf der mit Mischung von Magdalaroth und Eosin gefärbten Seide geschieht durch Extrahiren mit heissem Alkohol, welcher Eosin auflöst; die Prüfung der Lösung geschieht wie gewöhnlich. Die Seide wird gewaschen und auf Magdalaroth mit Alkalien und Säuren geprüft.

Rothe Far

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Purpurin.	Beim Kochen mit verdünnter HCl wird die Faser orangegelb, die Lösung gelb.	Wie bei HCl.	Beim Erhitzen m verdünnter NaO werden Faser un Flüssigkeit kirsc roth.
Alizarin.	Verdünnte ohne Wirkung, durch concentrirte wird die Faser hellgelb, die Flüssigkeit bernsteingelb.	Verdünnte ohne Wirkung, concentrirte extrahirt mit rother Farbe. Concentrirte H_2SO_4 löst bei gewöhnlicher Temperatur die mit Alizarin (roth) gefärbte Baumwolle. Das Alizarin isolirt man, indem man den gesammelten flockigen Niederschlag sublimirt oder ihn mit NaOH behandelt, in welcher er sich mit rothvioleter Farbe löst.	Faser und Lösun violet.
Croceïnscharlach 7 B. (L. Casella & Co.)	Faser anfangs violet, Flüssigkeit farblos. Beim Stehen wird die Faser blau, die Flüssigkeit grünlichblau.	Durch concentrirte Säure werden Faser und Lösung blau.	Faser blau.
Biebricher Scharlach. (Kalle & Co.)	Faser violet, Flüssigkeit farblos. Beim Stehen keine Veränderung.	Faser anfangs grün, nachher dunkelbläulichviolet.	Faser dunkelbläu lichroth, Flüssigk farblos.
Patent Echt-Roth. (B. A. & S. F.)	Faser wird dunkler, Flüssigkeit färbt sich schwach roth.	Violet, Flüssigkeit farblos, beim Stehen jedoch bläulichviolet.	Faser etwas hell die Flüssigkeit wird roth.
Echt-Ponceau B. (B. A. & S. F.)	Violet, Flüssigkeit farblos, beim Stehen keine Veränderung.	Faser und Lösung grün.	Dunkelbläulichrot die Farbe wird nicht abgezogen.

offe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Beim Kochen mit verdünntem $NH_4 . OH$ wird die Lösung schwach blassroth, die Faser bleibt unverändert.	Faser bräunlichroth, Lösung bernsteingelb.	Rothe Lösung.	HNO_3 giebt einen hellgelben Flecken. Chlorkalk bleicht. $Ba(OH)_2$ verändert die Farbe der Faser in Kirschroth und extrahirt eine blassbläulichrothe Lösung. Nach dem Kochen mit einer Lösung von Aluminiumsulfat erhält man nach dem Erkalten eine orange fluorescirende Lösung.
Ohne Wirkung.	Orangegelb, Flüssigkeit hellgelb.	Ohne Wirkung.	Man bekommt keine fluorescirende Lösung beim Kochen mit Aluminiumsulfat (Unterschied von Krapp und Purpurin); Chlorkalk und Chromsäure bleichen es. Beim Kochen mit einer Lösung von $Ba(OH)_2$ wird die Faser violet, HNO_3 giebt einen gelben Flecken. Alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz ist ohne Wirkung, ebenso Kaliumpermanganat. Gasförmige HNO_2 verwandelt es in gelbes Nitroalizarin. In der Hitze verliert Alizarinroth seinen Glanz und wird bräunlich, doch tritt derselbe beim Erkalten an der Luft wieder hervor; die ammoniakalische, wässerige oder alkoholische Lösung geben charakteristische Absorptionsspectra.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Wenig oder keine Wirkung.	HNO_3 giebt zuerst einen dunklen Flecken, welcher in Hochgelb mit grünlichblauem Rande übergeht.
Ohne Einwirkung.	Wird entfärbt.	Wenig oder ohne Wirkung.	HNO_3 giebt zuerst einen dunklen Flecken, welcher in Braun mit dunkelblauem Rande übergeht.
Ohne Einwirkung.	Die Faser wird entfärbt, widersteht jedoch diesem Reagens besser als andere Scharlache.	Geringe oder keine Wirkung.	HNO_3 wirkt wie bei Croceïnscharlach 7 B.
Ohne Einwirkung.	Die Faser wird entfärbt.	Sehr wenig Einwirkung.	HNO_3 giebt einen dunkelblauen Flecken, welcher in Rothbraun mit blauem oder schwarzem Rande übergeht.

Rothe Farb[...]

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Scharlach 2 R. (Ponceau 2 R.) (M. L. & B.)	Faser verändert sich beinahe nicht durch Einwirkung kalter Salzsäure, beim Kochen tritt fast vollständige Entfärbung ein, die Farbe geht in Lösung.	Verdünnte H_2SO_4 hat keine Wirkung, concentrirte H_2SO_4 extrahirt die Farbe.	Beinahe entfärbt.
Scharlach 3 R. (Ponceau 3 R.) (M. L. & B.)	Verändert sich nicht, selbst beim Kochen.	Keine Wirkung.	Beinahe entfärbt.
Bordeaux R. (M. L. & B.)	Wenig verändert, Flüssigkeit röthlichviolet.	Anfangs violet, nachher blau. Flüssigkeit anfangs farblos, nachher hellblau.	Faser orangeroth, Lösung gelblichroth.
Krapp.	Bräunlichroth.	Bräunlichroth, Lösung roth.	Faser und Lösung purpurroth.
Cochenille.	Ohne Einwirkung.	Faser und Lösung schwach blassroth.	Lösung purpurroth.
Peachwood. (Rothholzart.)	Blassrothe Lösung.	Braun, Lösung gelb, allmälig in Braun übergehend.	Farbstoff wird zum grossen Theil bläulichroth abgezogen. Baumwolle wird fast farblos.
Barwood. (Rothholzart, ähnlich dem Santel.)	Ohne Einwirkung.	Faser röthlichbraun, Lösung schmutzigbraun.	Faser purpurröthlich, die Lösung farblos.
Sanderswood. (Santelholz.)	Ohne Einwirkung.	Faser und Lösung röthlichbraun.	Faser purpurröthlich, Lösung farblos.
Safflor.	Entfärbt.	Entfärbt.	Mit verdünnter NaOH mattgelb.
Orseille.	Rothe Lösung.	Faser und Lösung purpurroth, allmälig braun.	Faser bläulichpurpurroth.

stoffe.

$NH_4.OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Wird heller.	Die Faser wird entfärbt.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 giebt einen violeten Flecken, welcher nach und nach hochgelb wird.
Geringe Einwirkung.	Die Faser wird entfärbt.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 wie bei Scharlach 2 R.
Ohne Einwirkung.	In der Hitze wird die Faser beinahe farblos oder helllila.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 giebt einen violeten Flecken, welcher allmälig in einen bräunlichen mit schwach blauem Rande übergeht.
Wolle bräunlichroth, Baumwolle nicht verändert.	Die Farbe wird wenig abgezogen.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 färbt die Faser hellgelb; beim Erhitzen mit Eisenchlorid wird die Faser olivebraun.
Wie bei NaOH.	Faser und Lösung gelb.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 färbt die Faser gelb.
Wie bei NaOH.	Faser und Lösung gelb.	Mattgelbe Lösung.	HNO_3 färbt die Faser bräunlichgelb. Heisse Seifenlösung zieht viel von dem Farbstoffe ab, Lösung bläulichroth.
Wie bei NaOH.	Faser unverändert, Lösung roth.	Rothe Lösung.	Salpetersäure färbt Wolle dunkelolive.
Wie bei NaOH.	Faser unverändert, die Lösung roth.	Rothe Lösung.	HNO_3 färbt Wolle dunkelolive. Beim Kochen mit Eisenvitriol wird die Farbe violet.
Fleischfarbig.	Strohgelb.	Ohne Einwirkung.	
Wie bei NaOH.	Sofort entfärbt.	Bläulichrothe Lösung.	Siehe Fuchsin.

Gelbe und orang

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Pikrinsäure.	Beim Kochen wird der Farbstoff extrahirt, die Flüssigkeit ist grünlichgelb.	Entfärbt.	Orangeroth, Lösung gelb.
Naphtolgelb. (Binitronaphtol.)	Entfärbt sich beinahe vollständig.		
Aurantia.	Gelblich.	Wie HCl.	Geringe oder keine Einwirkung.
Chrysoïdin.	Roth.	Extrahirt gelb.	Faser wird blasser und gelblicher.
Naphtolgelb S.	Die Faser wird entfärbt, Lösung ist farblos.	Entfärbt.	Die Faser wird blasser und gelblicher.
Echtgelb.	Roth.	Faser bräunlichroth, Flüssigkeit roth.	Lösung bräunlichgelb.
Orange 3.	Faser hellroth, Flüssigkeit roth.	Faser und Flüssigkeit hell bläulichroth.	Faser matt gelblichroth.
Orange 4. Tropäolin OO.	Röthlichviolet, Lösung violet.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.
Orange 2.	Faser und Flüssigkeit bläulichroth.	Wie bei HCl, jedoch blauer.	Faser tiefroth.
Phosphin.	Beinahe entfärbt, Lösung gelb.	Lösung grünlichgelb.	Faser wird blasser und gelber.

arbstoffe.

NH₄ . OH	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
)ie Faser wird ɪeller, beim Erɪitzen wird der Farbstoff mit gelber Farbe abgezogen.	Die Faser wird weiss, die Flüssigkeit farblos.	Gelbe Lösung.	Erhitzt man mit einer Lösung von Kaliumcyanid, so wird die Faser roth, indem sich Isopurpursäure bildet.
	Entfärbt.		Wasser extrahirt den Farbstoff, die Lösung wird durch H_2SO_4 entfärbt Heisses Kaliumcyanid extrahirt mit rother Farbe. Wickelt man das Muster in Papier und erhitzt auf 120°, so entsteht auf demselben ein gelber Flecken.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Extrahirt den Farbstoff.	Beim Erhitzen mit $SnCl_2$ entsteht dunkelbräunlichrothe Färbung, welche sich allmälig entfärbt.
Die Faser wird gelblicher.	Vollständige Entfärbung.	Gelbe Lösung.	
Die Faser wird wenig verändert, die Flüssigkeit ist blassgelb.	Bleicht.	Ohne Einwirkung.	Heisses Wasser extrahirt nichts. Zwischen Papier auf 120° erhitzt, giebt das Muster keinen Flecken.
Wirkt wenig ein.	Die Faser wird zuerst hellroth, nachher entfärbt sich dieselbe.	Extrahirt wenig von dem Farbstoff.	HNO_3 giebt einen rothen Flecken.
Faser nicht verändert, die Flüssigkeit schwach gelb.	Vollständige Entfärbung.	Extrahirt wenig von dem Farbstoff.	
Die Faser verändert sich nicht, Lösung gelb.	Die Faser wird zuerst violet, beim Erwärmen wird sie heller und schliesslich entfärbt.	Extrahirt mit gelber Farbe.	
Ohne Einwirkung.	Vollständige Entfärbung.	Ohne Einwirkung.	
Faser heller gelb.	Faser wird beinahe entfärbt.	Extrahirt ein wenig von dem Farbstoff.	Wird die salzsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt letzterer eine stark grüne Fluorescenz an.

Gelbe und orang

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Nitroalizarin.	Hell strohgelb, Lösung gelb.	Bräunlichgelb, Flüssigkeit gelb.	Hellroth oder bräunlich, Lösung farblos.
Gelbholz.	Faser und Lösung orange.	Faser und Lösung braun.	Faser wenig verändert.
Fustel.	Faser verändert sich nicht, Lösung blassgelb.	Faser und Lösung röthlichbraun.	Faser röthlichbraun.
Wau.	Wenig verändert, Lösung blassgelb.	Bräunlichgelb.	Wenig verändert, Lösung blassgelb.
Quercitron.	Wenig verändert, Lösung gelb.	Faser braun, Lösung gelb.	Wenig verändert, Lösung gelb.
Flavin.	Faser und Lösung gelb.	Braun, Lösung gelb.	Faser und Lösung gelb.
Gelbbeeren.	Nicht verändert, Lösung gelb.	Orangerothbraun, Lösung grünlichgelb.	Nicht verändert, Lösung bräunlichgelb.
Curcuma.	Röthlichbraun, Lösung farblos.	Röthlichbraun, Lösung braun.	Röthlichbraun, Lösung orangerothbraun.
Rocou (Orleans).	Wenig angegriffen oder bräunlichroth.	Faser blau.	Wenig verändert.
Eisenchamois.	Faser strohgelb oder entfärbt.	Wirkt wenig ein.	Ohne Einwirkung
Chromgelb.	Entfärbt, Lösung blassgelb.	Faser grünlich oder mattgelb.	Faser heller, Flüssigkeit blassgelb.

Farbstoffe.

$NH_4 \cdot OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reactionen
In der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen wie bei NaOH, die Faser wird jedoch nicht so dunkel.	Faser tief gelb, Lösung gelb.		
Faser ändert sich nicht, Lösung ist gelb.	Orange, Lösung farblos.	Ohne Einwirkung.	Mit HNO_3 wird die Faser hellgelb; beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 olive. Beim Kochen mit Aluminiumacetat erhält man eine gelbe Lösung mit bläulichgrüner Fluorescenz.
Wie bei NaOH.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Mit HNO_4 wird die Faser dunkelbraun. Beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 olive.
Ohne Einwirkung.	Wenig verändert.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 ohne Einwirkung. Beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 wird die Faser olive. Die Farbe ändert sich nicht beim Kochen mit Bleiacetat.
Wie NaOH.	Wie NaOH.	Ohne Einwirkung.	Mit HNO_3 wird die Faser braum; beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 olive. Kochen mit Bleiacetat verändert die Farbe in Orangeroth.
Faser wird wenig angegriffen, Lösung gelb.	Faser bräunlichgelb, Lösung hellgelb.	Ohne Einwirkung.	Mit HNO_3 wird die Faser dunkelbraun; beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 olive. Beim Kochen mit Essigsäure bekommt man eine gelbe, grün fluorescirende Lösung. Beim Kochen mit Bleiacetat wird die Farbe orangeroth.
Der Farbstoff wird zum kleinen Theil abgezogen.	Braun, Lösung gelb.	Ohne Einwirkung.	Mit HNO_3 wird die Faser braun; beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 olive. Beim Kochen mit Bleiacetat wird die Farbe orangeroth.
Röthlichbraun, Lösung orangeroth.	Röthlichbraun, Lösung farblos.	Der Farbstoff wird abgezogen, Lösung orangeroth oder gelb mit grüner Fluorescenz.	Mit HNO_3 wird die Faser mattgelb. Borsäure und HCl in alkoholischer Lösung bewirken hellrothe Färbung.
Wie bei NaOH.	Entfärbt.	Lösung hellgelb.	Färbt sich mit gelbem Blutlaugensalz und HCl blau.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Ohne Einwirkung.	Durch die Einwirkung von Schwefelammonium oder H_2S wird die Faser schwarz, mit $Fe(CN)_2$, 4 KCN und HCl blau.
Wirkt wenig ein.	Entfärbt.	Ohne Einwirkung.	In der Asche finden sich Cr und Pb.

Grüne Farb-

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Malachitgrün.	Faser und Flüssigkeit hellorangeroth, beim Waschen mit Wasser wird die grüne Farbe wieder hergestellt.	Faser stark gebleicht, Flüssigkeit tief orange.	Entfärbt.
Methylgrün.	Faser und Flüssigkeit hellgelb, die grüne Farbe erscheint wieder beim Auswaschen.	Faser stark gebleicht, Flüssigkeit farblos.	Entfärbt.
Säuregrün.	Faser hellgrün.	Faser braun, Flüssigkeit gelb.	Entfärbt.
Alkaligrün.	Flüssigkeit braun, die grüne Farbe erscheint beim Verdünnen mit Wasser wieder.	Faser roth, Flüssigkeit orangeroth.	Entfärbt.
Helvetiagrün.	Flüssigkeit gelb, die grüne Farbe erscheint beim Verdünnen mit Wasser wieder.	Entfärbt.	Röthlichgelb.
Cörulein.	Faser dunkler grün, Flüssigkeit tiefroth.	Wie bei HCl, Flüssigkeit schmutzigbernsteingelb.	Ohne Einwirkung.
Aldehydgrün.	Faser hellgelb.	Faser orangeroth.	Mit heisser concentrirter Lauge wird die Faser braun.
Küpen-Indigo und Gelbholz.	Faser heller, Flüssigkeit blau.	Wie mit HCl.	Grünlichblau, Flüssigkeit gelb.

toffe.

$NH_4.OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Entfärbt.	Beinahe entfärbt, Flüssigkeit gelb.	Zieht grüne Farbe ab.	Beim Erhitzen auf 100° C. geht die Farbe nicht in Blauviolet über, sondern bleibt unverändert. (Unterschied von Methylgrün.)
Entfärbt.	Beinahe entfärbt, Flüssigkeit gelb.	Bläulichgrüne Farbe wird abgezogen.	Wird beim Erhitzen auf 100° C. bläulichviolet. (Unterschied von Malachitgrün.)
Entfärbt.	Faser wird beinahe entfärbt, Flüssigkeit gelb.	Grüne Farbe wird abgezogen.	
Entfärbt.	Faser wird nicht verändert, bläulichrothe Farbe wird extrahirt.	Löst grün.	
Wie bei NaOH.	Vollständig entfärbt.	Bläulichgrüne Lösung.	
Ohne Einwirkung.	Faser bräunlichroth, Flüssigkeit braun, beim Waschen mit Wasser erscheint die Farbe nach und nach wieder.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 bewirkt einen braunen Flecken.
Geringe oder keine Einwirkung.	Langsam entfärbt.	Löst mit grüner Farbe.	HNO_3 bewirkt einen braunen Flecken.
Heller oder blau, Flüssigkeit gelb oder grünlich.	Viel heller, Flüssigkeit grünlichgelb.	Vergleiche Indigo.	Beim Kochen mit Eisessig entsteht eine grüne Lösung, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauer Niederschlag. Beim Kochen mit $Al_2(SO_4)_3$ entsteht eine gelbe, grün fluorescirende Lösung. Man entfernt die gelbe Farbe durch Kochen mit verdünnter Na_2CO_3 und prüft die blaue auf Indigo.

Grüne Farl

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Küpen-Indigo und Bleichromat.	Es verschwindet zuerst die gelbe Farbe, später die blaue, Flüssigkeit mattgelb.	Faser schmutzig-gelblichgrün.	Gelbe Farbe verschwindet, die Flüssigkeit blassgelb.
Indigocarmin und Pikrinsäure.	Die Faser wird anfangs blau, nachher sehr blass, Flüssigkeit blau.	Wie mit HCl.	Faser beinahe entfärbt, Flüssigke[illegible] hellgelb.
Chromgrün.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Beim Erwärmen oder bei längerer Einwirkung gelb.

Blaue Farl

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Alizarinblau.	Faser violet, Flüssigkeit gelblichroth.	Verdünnte H_2SO_4 färbt die Faser violet, die Flüssigkeit schwach roth. Concentrirte H_2SO_4 giebt violete Lösung.	Bläulichgrün.
Lösliches Blau (Rosanilinblau).	Zieht mit blauer Farbe ab.	Faser und Flüssigkeit röthlichbraun.	Röthlichbraun.
Alkohol-lösliches Blau.	Dunkelgrün, Lösung braun.	Röthlichbraun.	Ziegelroth.
Alkaliblau.	Faser grünlichblau, Lösung grün.	Faser und Flüssigkeit röthlichbraun.	Anfangs röthlichbraun, nachher entfärbt.

toffe.

$NH_4.OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Ohne Einwirkung.	Faser wird zuerst blau, nachher entfärbt.	Vergleiche Indigo.	Die Asche enthält Blei. Durch $(NH_4)_2S$ wird die Faser schwarz. Chlorkalklösung ändert die Farbe in Gelb.
Wie mit NaOH.	Entfärbt.	—	Kaltes Wasser extrahirt Pikrinsäure, man prüft die Lösung mit Kaliumcyanid.
Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Beim Erhitzen mit Chlorkalklösung entsteht eine gelbe, Chromat enthaltende Flüssigkeit. Kommt auf gedrucktem Calico vor.

toffe.

$NH_4.OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Ohne Einwirkung.	Faser anfangs violet, beim Erwärmen bräunlichroth, Flüssigkeit ist braun.	Absoluter Alkohol extrahirt mit röthlichvioleter Farbe.	HNO_3 erzeugt einen hellgelben Flecken, welcher nach einiger Zeit braun wird. Seife und Chlorkalk wirken nicht ein. Phosphorsäure bewirkt eine orangerothe Lösung, welche beim Verdünnen mit Ammoniak blau wird. Verdünnte ammoniakalkoholische Lösung zeigt charakteristische Absorptionsstreifen s. S. 572.
Entfärbt.	Die Faser wird wenig verändert, blaue Farbe wird abgezogen.	Absoluter Alkohol zieht selbst beim Kochen die Farbe nicht ab.	HNO_3 bewirkt einen dunklen Flecken, welcher in Dunkelgrün mit blauem Rande übergeht.
Langsam entfärbt.	Faser nicht verändert, Flüssigkeit farblos.	Absoluter Alkohol extrahirt den Farbstoff schon in der Kälte.	HNO_3 erzeugt einen schwarzen Flecken, welcher in Dunkelgrün übergeht.
Entfärbt sehr schnell.	Faser verändert sich nicht, Flüssigkeit farblos.	Absoluter Alkohol extrahirt die Farbe schon in der Kälte.	HNO_3 bewirkt einen hellgrünen Flecken mit schwarzem Rande.

Blaue Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Induline.	Faser wird violet, Flüssigkeit tiefblau.	Lösung dunkelblau.	Röthlichbraune Farbe wird abgezogen, die Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Zinkstaub. Wenn man die filtrirte Lösung an der Luft stehen lässt, so erscheint die Farbe wieder.
Methylenblau.	Faser beinahe entfärbt, Lösung bläulichgrün.	Faser und Flüssigkeit grün.	Faser bläulichviolet.
Resorcinblau.		Verdünnte ohne Einwirkung.	Lösung blau mit rother Fluorescenz.
Indophenol.	Gräulichbraun.	Gräulichbraun.	Ohne Einwirkung.
Küpen-Indigo.	Ohne Einwirkung.	Verdünnte H_2SO_4 ohne Einwirkung, concentrirte giebt blaue Lösung.	Ohne Einwirkung.
Indigocarmin.	Lösung grünlichblau.	Lösung blau.	Faser grünlich. Beim Erhitzen mit verdünnter NaOH wird die Farbe abgezogen, Lösung schwach gefärbt, beim Ansäuern blau.
Berliner Blau.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Faser braun.

stoffe.

$NH_4.OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Wie mit NaOH.	Extrahirt mit violeter oder grüner Farbe.	Extrahirt mit bläulichvioleter Farbe.	Indulin NN verändert sich nicht durch eine Chlorkalklösung. HNO_3 bewirkt einen dunkel bläulichgrünen Flecken. Chlorkalklösung verändert die Farbe einiger Induline in Röthlichgrau, während sie andere entfärbt.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Extrahirt mit grünlichblauer Farbe.	HNO_3 bewirkt einen grünen Flecken, welcher nicht weiter verändert wird. Chlorkalklösung verändert die Farbe anfangs in Grün und entfärbt nach und nach. Ist auf Baumwolle echter als andere blaue Anilinfarbstoffe, widersteht der Seife und verdünnter Chlorkalklösung. Sehr empfindlich gegen Chromsäure. Eine dreiprocentige Kaliumbichromatlösung färbt anfangs violet und entfärbt endlich; wenn der Farbstoff auf Tannin fixirt worden ist, so hinterbleibt eine braune Färbung.
Wie mit NaOH.			
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Extrahirt mit blauer Farbe.	Beim Kochen mit Olivenöl wird eine violete Farbe abgezogen.
Ohne Einwirkung.	Faser grün, Lösung grünlichgelb.	Kochender Alkohol giebt blaue Lösung, welche beim Stehen farblos wird, es scheidet sich flockiges Indigotin ab.	Chloroform extrahirt mit blauer Farbe. Starke HNO_3 bewirkt einen gelben Flecken. Mit Indigo gefärbte Baumwolle giebt beim Verbrennen einen violeten Dampf, welchen man auf einer Porcellanplatte in Form eines blauen Fleckens condensiren kann.
Wie bei NaOH.	Faser grünlichgelb.	Zieht den Farbstoff wenig oder gar nicht ab.	Beim Erhitzen mit verdünnter Sodalösung wird die Farbe extrahirt. In der angesäuerten Lösung kann man nachher Wolle oder Seide ausfärben. HNO_3 erzeugt einen gelben Flecken.
Wie bei NaOH.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Die Asche enthält Eisen. Concentrirte HNO_3 erzeugt einen gelben Flecken. Erhitzt man mit NaOH, so enthält die Lösung Ferrocyankalium, beim Ansäuern und nachherigem Zusatz von Eisenchlorid entsteht ein blauer Niederschlag.

Blaue Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Campeche-Blau.	Faser roth oder braun, Lösung roth.	Wie bei HCl.	Faser und Lösung purpurroth.
Ultramarinblau.	Entfärbt.	Entfärbt.	Ohne Einwirkung.

Violete Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Gallein.	Faser bräunlichroth, Flüssigkeit bernsteingelb.	Wie mit HCl.	Farbe der Faser wird blauer.
Alizarin.	Faser und Flüssigkeit schmutziggelb.	Wie bei HCl.	Farbe der Faser wird blauer.
Methylviolet.	Faser gelblichbraun, Flüssigkeit bernsteingelb, die violete Farbe erscheint beim Verdünnen mit Wasser wieder.	Wie bei HCl.	Faser wird zuerst hellröthlichviolet, allmälig aber entfärbt.
Benzylviolet.	Faser gelblichbraun, Flüssigkeit bernsteingelb, beim Verdünnen mit Wasser erscheint die violete Farbe wieder.	Wie bei HCl.	Faser zuerst blauer, nachher entfärbt.
Perkin's Violet.	Faser bleibt unverändert, Lösung wird bläulichroth.	Geringe oder keine Einwirkung.	Faser blau, beim Auswaschen erscheint die Farbe wieder.
Phenylviolet (Spritviolet).	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung.	Faser braun.

toffe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Wie bei NaOH.	Faser und Lösung anfangs roth, nachher braun.	Ohne Einwirkung.	Ist es auf Indigoblau aufgesetzt, so kann es durch verdünnte HCl abgezogen werden, Indigo bleibt zurück.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Ohne Einwirkung.	Beim Verbrennen erhält man eine blaue Asche. Wird nur für Druck auf Baumwolle oder Wolle angewendet.

toffe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Ohne Einwirkung.	Faser carmoisinroth, Flüssigkeit roth.	Ohne Einwirkung.	HNO_3 giebt einen hellgelben Flecken, Chlorkalklösung ist ohne Einwirkung.
Ohne Einwirkung.	Wie mit HCl.	Ohne Einwirkung.	Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird die Farbe zerstört, nach dem Auswaschen wird auf Zusatz von NaOH das Alizarin, welches auf der Faser zurückgeblieben ist, mit violeter Farbe aufgelöst.
Faser helllila, fast farblos.	Faser grün, beim Stehen fast farblos, Flüssigkeit gelblichgrün.	Die Farbe wird abgezogen.	
Faser bläulicher, nach und nach entfärbt.	Faser hellgrün, Flüssigkeit blassgelb.	Die Farbe wird abgezogen.	
Ohne Einwirkung.	Faser schmutzigbraun, doch nicht entfärbt.	Die Farbe wird ausgezogen.	HNO_3 wirkt nicht ein, Cl bleicht die Farbe nur langsam.
Entfärbt.	Blaue Farbe wird abgezogen, entfärbt sich nur wenig.	Die Farbe wird abgezogen.	HNO_3 giebt einen grünen Flecken.

Schwarze Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Anilinschwarz.	Ohne Einwirkung oder die Farbe ins Grünliche verändernd, auf Alkalizusatz erscheint die Farbe wieder.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.
Campecheschwarz (Blauholz).	Faser roth- oder olivebraun, Lösung tiefroth.	Wie bei HCl.	Violete Lösung.
Küpen-Schwarz. (Indigo und Blauholz.)	Der Blauholzfarbstoff wird abgezogen, Indigo bleibt zurück und färbt die Faser blau.	Wie bei HCl.	Farbstoff des Blauholzes wird abgezogen, der Indigo wird nicht angegriffen.
Alizarinschwarz.	Faser orange, Farbe erscheint auf Ammoniakzusatz wieder.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.
Tanninschwarz.	Faser wird gebleicht, Farbe geht in blass Strohgelb über, beim nachherigen Eintauchen in Ammoniak bekommt man eine röthlichbraune Farbe.	Wie bei HCl.	Faser bräunlichgrau oder schwarz.

Braune Farb-

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Alizarin.	Faser bräunlichorange, NH_3 ruft die ursprüngliche Farbe wieder hervor.	Wie bei HCl.	Schwache Einwirkung, Faser blauer, Flüssigkeit blau.
Nitroalizarin.	Faser heller, Flüssigkeit gelb.	Faser dunkler, Flüssigkeit orange.	Faser dunkler, Lösung farblos.

toffe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Ohne Einwirkung.	Faser grünlich-grau, nach Hinzufügen von NH_3 erscheint die Farbe wieder.	Heisser Alkohol giebt eine bräunlichrothe Lösung, jedoch wird die Farbe auf der Faser fast nicht verändert.	Chlorkalklösung verändert die Farbe ins Bräunliche. Behandelt man mehrmals mit concentrirter Permanganatlösung und dann mit Oxalsäure, so tritt Entfärbung ein. Oxydirende Mittel sind ohne Einwirkung.
Wie bei NaOH.	Faser violet oder gräulich-roth, Lösung roth, später braun.	Ohne Einwirkung.	Die Asche enthält Eisen oder Chrom.
Wie bei NaOH.	Faser schmutzig-grünlichblau.	Wie bei Indigoblau.	Man ziehe zuerst das Blauholz durch Kochen mit verdünnter HCl ab und prüfe das zurückgebliebene Blau auf Indigo.
Ohne Einwirkung.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.	Die Asche enthält Eisen. Kommt nur auf gedrucktem Calicot vor. Man kann das Eisen mit Salzsäure abziehen und nachher auf der Faser das Alizarin suchen.
Ohne Einwirkung.	Entfärbt.	Ohne Einwirkung.	Die Asche enthält Eisen.

toffe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Nicht verändert.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.	Asche enthält Fe und Al oder auch Cr.
Ohne Einwirkung.	Wie bei HCl.	Ohne Einwirkung.	

Braune Farb

Farbstoff	HCl	H_2SO_4	NaOH
Catechubraun.	Faser ändert sich wenig oder gar nicht, Lösung blass orange.	Wenig oder ohne Veränderung.	Wenig oder ohne Veränderung.
Camwoodbraun.	Faser roth, Flüssigkeit gelblichroth.	Wie bei HCl.	Die Faser und die Flüssigkeit violet.
Peachwoodbraun (Rothholz).	Faser und Flüssigkeit gelblichroth.	Faser gelblichroth, Flüssigkeit gelb.	Faser violet, Flüssigkeit kirschroth.
Dyewoodbraun (Santel).	Extrahirt mit rother oder violeter Farbe.	Wie bei HCl.	Aendert wenig, die Flüssigkeit ist roth gefärbt.
Bismarckbraun.	Faser röthlichbraun, Lösung roth.	Wie bei HCl, jedoch dunkler.	Faser bräunlichgelb, Lösung farblos.
Naphtylaminbraun.	Faser bräunlichgelb, Lösung orange.		
Manganbister.	Entfärbt langsam.	Ohne Einwirkung.	Ohne Einwirkung

stoffe.

$NH_4 . OH$	$SnCl_2 + HCl$	Alkohol	Andere Reagentien
Wenig oder ohne Veränderung.	Faser wird blasser, Lösung farblos oder orangeroth.	Ohne Einwirkung.	Asche enthält Chrom, manchmal auch Kupfer. Kocht man mit Chlorkalklösung, so wird die Faser mehr oder weniger gebleicht.
Faser violet, Flüssigkeit farblos.	Faser und Flüssigkeit kirschroth.		Kommt nur auf Wolle vor.
Faser violet, Flüssigkeit farblos.	Faser und die Flüssigkeit kirschroth.		
Faser nicht verändert, Flüssigkeit roth gefärbt.	Faser wird röther, Lösung röthlich.	Ohne Einwirkung.	Asche enthält Aluminium und Eisen.
Faser nicht verändert, Lösung braun.	Faser beinahe entfärbt.	Farbe wird roth oder rosa abgezogen.	Kochendes Wasser (und mehr noch kochender Eisessig) extrahirt die Farbe mit gelblichgrüner Fluorescenz.
Faser gelb.	Faser violet, Lösung schwach rosa.	Lösung bläulichroth.	
Ohne Einwirkung.	Entfärbt schnell.	Ohne Einwirkung.	Asche enthält Mangan.

XXII.

Leder, Kautschuk und Guttapercha.

1) Leder[1]).

Rohstoff (und **Betrieb**). 1) **Häute und Felle.** Eine chemische Untersuchung behufs Werthschätzung derselben ist bislang nicht zur Ausbildung gelangt.

2) **Gerbstoffe.** *Uebersicht.* Die Untersuchung erstreckt sich in erster Linie auf gerbsäurehaltige Pflanzentheile (Rinden, Blätter, Früchte etc.). — Noch heute bestimmen die meisten Gerber die Güte des Gerbmaterials nach dem Aussehen, dem Geschmack und dem Geruch, und wenn es ihnen bei längerer Uebung auch gelingen mag, gute Rinde von schlechter zu unterscheiden, so fehlt ihnen doch jeder Maassstab für die feineren Unterschiede des Werthes.

Die Thatsache, dass noch heute eine absolut genaue Bestimmungsmethode der Gerbsäure für die verschiedenen Gerbmaterialien fehlt, obgleich zahlreiche Methoden zur Gerbsäurebestimmung in Vorschlag gebracht und angewendet worden sind, lässt sich auf den Umstand zurückführen, dass wir die verschiedenen Gerbsäuren, ausser der Gallusgerbsäure, in chemischer Hinsicht so gut wie gar nicht kennen.

Nach Schiff[2]) besteht die Gallusgerbsäure aus Digallussäure: $C_6H_2(OH)_3COOC_6H_2(OH)_2COOH$. Die gewöhnliche Gerbsäure, welche bei der Zersetzung Zucker liefert, betrachtet Schiff als ein Gemisch von Digallussäure und einem Glycosid. Er schlägt daher vor, für das Glycosid den Namen Tannin beizubehalten, die Digallussäure aber Gerb-

---

[1]) Einer chemischen Beaufsichtigung unterliegt bis jetzt fast ausschliesslich die Lohgerberei; daher beschäftigen sich die vorstehenden Ausführungen auch wesentlich mit dieser.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 170, 43.

säure zu benennen. Nach Etti[1]) steht dagegen fest, dass Eichenrindengerbe kein Glycosid ist. Dass bei der Darstellung durch Fällen mit Blei neben Gerbstoff amorpher flüssiger Zucker gefunden wird, erklärt sich daraus, dass dem Bleiniederschlag das im Rindenauszug vorhandene Lävulin hartnäckig anhängt und durch Waschen schwer zu entfernen ist. Etti unterscheidet folgende Gerbsäuren: a) Erstes Anhydrid oder Phlobaphen, $C_{17}H_{16}O_9$; b) zweites Anhydrid, $C_{34}H_{30}O_{17}$; c) drittes Anhydrid oder Oserio Eichenroth, $C_{34}H_{26}O_{15}$; d) viertes Anhydrid oder Löwe's Eichenroth, $C_{34}H_{24}O_{14}$. Der chemischen Constitution nach hält Etti die Eichengerbsäure für eine dreifach methylirte Gallylgallussäure.

Böttinger[2]) dagegen betrachtet die Eichenrindengerbsäure als den Methyläther des Condensationsproductes des Acetessigaldehyds mit Tannin. Das Tannin soll, da es beim Kochen mit Salzsäure keine Gallussäure liefert, nicht identisch mit der Digallussäure, sondern nur isomer mit dieser sein.

Die übrigen gerbenden Stoffe, die in verschiedenen Pflanzenarten vorkommen, hat man wohl deshalb Gerbsäure genannt, weil sie, wie die von Galläpfeln stammende Gerbsäure, zusammenziehend schmecken, Eiweiss und Leimlösung fällen und thierische Haut zu gerben im Stande sind, während wir ihr Atomgewicht und ihre chemische Constitution noch nicht kennen.

Nach der Farbe der Niederschläge mit Eisenoxydsalzen unterschied man früher „Eisenoxydsalze blauschwarz“ oder „grün“ fällende Gerbstoffe. Diese Unterscheidung ist nicht zutreffend, denn ein für sich Eisenoxydsalz schwarz fällender Galläpfelauszug färbt dasselbe nach Zusatz von Weinsäure oder Essigsäure grün. Andererseits färben die für sich Eisenoxyd grün fällenden Gerbsäuren dasselbe blau bei Gegenwart einer sehr geringen Menge Alkali. Wagner[3]) bezeichnet die für die Rothgerberei Leder erzeugenden Gerbsäuren als physiologische Gerbsäuren, während er die zum Gerben nicht geeigneten als pathologische Gerbstoffe bezeichnet. Physiologische Gerbsäure kommt vor im Sumach, in Eichen, Fichten, Weiden, in Bablahülsen, Valonea und Dividivischoten; pathologische Gerbstollen sollen in den Galläpfeln u. s. w. vorkommen.

Stenhouse[4]) fand im Sumach Gallussäure; auch zersetzt sich die Sumachgerbsäure beim Kochen mit verdünnter Säure genau wie Tannin in eine erhebliche Menge Gallussäure, die bei trockener Destillation in Pyrogallussäure übergeht. — Neubauer[5]) und viele Andere verwerfen deshalb Wagner's Eintheilung.

Methoden der Gerbsäurebestimmung. a) Lohmesser. Um sich einigermaassen über die Stärke der Gerbbrühen und den Gehalt

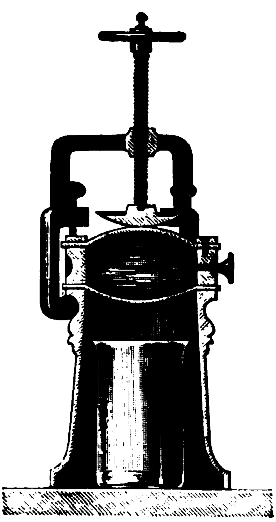
1) Monatshefte für Chemie 1883, S. 512.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1884, S. 1067, 1123, 1475, 1503.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 8.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 45, 11.
5) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 22.

der Rinde an gerbenden Bestandtheilen zu orientiren, bediente man sich schon seit langer Zeit des Aräometers (Lohmesser). Von dem grösseren oder geringeren specifischen Gewicht eines wässerigen Auszugs einer bestimmten Quantität Gerbmaterials schloss man auf den Gehalt an Gerbsäure. Je reicher der wässerige Auszug an Gerbsäure ist, desto höher wird sein specifisches Gewicht sein. Diese Methode kann jedoch keine genauen Resultate liefern; denn je nach dem Alter der Rinde und nach dem Boden, auf welchem sie gewachsen ist, enthält dieselbe wechselnde Mengen anderer in Wasser löslicher Stoffe, welche mitbestimmend auf das specifische Gewicht eines wässerigen Auszuges einwirken. Nach Gerber kommen in der wässerigen Lösung der Eichenspiegelrinde folgende Stoffe vor:

Gerbsäure	8,05	Harz, Fett	6,31
Gallussäure . . .	1,59 [1])	Gummi	5,60
Zucker, Extractivstoffe, Aepfelsäure . .	8,35	Eichenroth	2,34
		Pectinsäure	6,77

b) Gewichtsanalytische Methode von Davy. Nach dieser Methode (einer der ältesten) sollen 6 Theile der zu prüfenden pulverisirten Rindensubstanz mit Wasser ausgekocht werden; den filtrirten Auszug soll man mit einer Lösung von 1 Theil Hausenblase fällen, den Niederschlag auf einem Filter sammeln, waschen, trocknen, wägen und $^4/_{10}$ seines Gewichts als Gerbstoff berechnen. Der Niederschlag lässt sich nicht gut filtriren und setzt sich sehr unvollkommen ab. Müntz und Ramspacher [2]) filtriren die Gerbflüssigkeit unter Druck durch vorher trocken gewogene und angefeuchtete Blösse. Durch späteres Trocknen der Blösse bei 100° C. erfahren sie die Gewichtszunahme der gelöst gewesenen Gerbsäure. Sie construirten dazu einen kleinen Apparat, welcher an nebenstehender Zeichnung (Fig. 103) erläutert werden mag.

Fig. 103.



Der untere Theil dient als Unterlage für ein Stück präparirte Haut. Der obere Theil, der mit einer längeren Schraube versehen ist, wird beim Gebrauch durch Klemmschrauben mit dem unteren Theil verbunden. Der Raum zwischen dem Hautstücke und der Wölbung

[1]) Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. 45, 1) bestreitet das Vorkommen der Gallusgerbsäure in der Eichenspiegelrinde, während er deren Vorkommen im Sumach, Dividivi und Valonea nachweist.

[2]) Compt. rend. 79, 380; Dingl. p. Journ. 214, 74.

aus vulcanisirtem Kautschuk ist ausreichend, um 100 ccm Gerbstofflösung aufzunehmen. Vor dem Einschütten der Lösung in den Apparat wird durch das Aräometer das specifische Gewicht derselben bestimmt. Nach der Einschüttung wird der seitliche Messingverschluss ganz dicht angeschraubt und dann durch den Druck der perpendiculären Schraube auf den Kautschukhelm die Flüssigkeit durch die Haut gepresst, welche sämmtliche Gerbsäure absorbirt. Das Wasser mit seinen etwaigen anderen Substanzen fliesst in das untere Glas ab und wird später mit dem Aräometer auf sein specifisches Gewicht geprüft. Die Differenz zwischen den Gewichten zeigt die Procente an Gerbstoff an.

Dieser sogenannte „Gerbstoffprüfer" soll sich gut bewähren, jedenfalls empfiehlt ihn seine Einfachheit und die Schnelligkeit, mit welcher eine Bestimmung ausgeführt werden kann.

c) Verfahren von Fleck und Wolf[1]). Dasselbe beruht auf der Fällung des Gerbstoffs mit einer Lösung von Kupferacetat. 100 Thle. Kupferoxyd entsprechen 130,4 Thln. Gerbsäure (Wolf[2]).

Diese Methode giebt, wie Schütze[3]) nachgewiesen hat, keine guten Resultate, weil mit dem Kupferacetat ausser Gerbsäure andere Stoffe ausgefällt werden.

d) Pribram's Verfahren. Die von Pribram[4]) empfohlene Methode — Fällung der Gerbsäure mit Bleizuckerlösung — und zwar das gewichtsanalytische sowohl wie das maassanalytische Verfahren — kann nach Ansicht des Ref. nur ungenaue Resultate liefern, weshalb ein Hinweis auf die Originalabhandlung hier genügen mag.

e) Persoz's Methode. Risle-Bennat[5]) beschreibt ein Verfahren von J. Persoz, nach welchem die Gerbsäure mit Zinnchlorürlösung ausgefällt und durch Messen und Vergleichen des Niederschlags ein Schluss auf den Gerbsäuregehalt gezogen wird. Man gebraucht zur Ausführung der Methode verschiedene hunderttheilig graduirte Messcylinder. Eine Gerbsäurelösung von bestimmtem Gehalt wird bereitet durch Auflösen von 10 g reiner, trockener Galläpfelgerbsäure in Wasser und Verdünnen auf 1 Liter; eine Zinnchlorürlösung stellt man durch Auflösen von 8 g Salmiak in 1000 ccm Wasser her. Zur Bestimmung der Gerbsäure, z. B. in Rinden, werden 10 g derselben mit einem halben Liter Wasser eine halbe Stunde gekocht; dann wird filtrirt, der Rückstand mit so viel heissem Wasser ausgewaschen, dass man 1 Liter Flüssigkeit erhält.

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1861, S. 625.

[2]) Nach Pavesi und Rotondi dagegen 145 Theile Gerbsäure (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, S. 590); Schiff (ebendaselbst) erklärt diese Differenzen durch die Anwendung verschieden reiner Gerbsäuren. Nach ihm würden bei Anwendung reiner Gerbsäure (d. h. Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$) 100 Kupferoxyd 136 Gerbsäure entsprechen.

[3]) Zeitschr. f. d. Forstwesen 10, 9.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 456.

[5]) Ebend. 1863, S. 287.

100 ccm dieser Lösung werden mit der Pipette herausgenommen, in den Messcylinder gebracht und mit 100 ccm der Zinnchlorürlösung langsam versetzt. Das Volumen des dadurch entstehenden Niederschlages wird nach 10- bis 12 stündigem Absetzen an der Scala des Cylinders abgelesen. — Da man zur Vergleichung gleichzeitig einen Versuch mit vorerwähnter Normalgerbsäurelösung anstellt, indem man zu 100 ccm derselben ebenfalls 100 ccm Zinnchlorür.setzt, so lässt sich aus dem relativen Volumen der beiden Niederschläge der Gehalt an Gerbsäure bestimmen.

Hätte man z. B. mit Normalgerbsäure 50 ccm Niederschlag erhalten, mit der Probeflüssigkeit nur 7 ccm, so würde der Gehalt dieses Stoffes, wenn 10 g in 1 Liter enthalten wären,

$$\frac{7 \times 100}{50} = 14 \text{ Proc.}$$

betragen.

Gauhe räth, wohl darauf zu achten, dass die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr von einander abweichen. Man hat also nöthigenfalls die Concentration der Auszüge der Gerbstoffe zu erhöhen oder der Probesäure eine grössere Verdünnung zu geben. Selbstverständlich muss auch in solchem Falle der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleicher sein.

f) Risle-Bennat's Methode. Um die Methode auch denen zugänglich zu machen, welche keine passend graduirten Cylinder besitzen, und um einige Ungenauigkeiten zu vermeiden, die durch das Messen bedingt sind, schlägt Risle-Bennat vor, den Niederschlag gewichtsanalytisch zu bestimmen, nachdem derselbe vorher ausgewaschen und getrocknet worden ist. Man soll zu dem Ende den Niederschlag mit Ammonnitrat glühen und so reines Zinndioxyd erhalten. Zieht man den Betrag des hieraus berechneten Zinnoxyduls (100 SnO_2 entsprechen 89,33 SnO) von dem vorher gefundenen Gewicht des Gerbsäure-Zinnoxydul-Niederschlages ab, so ergiebt sich der Gehalt an Gerbsäure. Die Methode ist für technische Zwecke empfehlenswerth, besonders in denjenigen Fällen, wo neben Gerbsäure auch Gallussäure vorkommt.

g) Calorimetrische Methode von Wildenstein[1]). Diese beruht auf der Färbung, welche Papierstreifen, die mit Eisenvitriol getränkt sind, in gerbstoffhaltiger Flüssigkeit erleiden. Aus der Tiefe des Farbentones, verglichen mit einer empirisch gefundenen Farbenscala, will Wildenstein auf den Gehalt an Gerbstoff schliessen.

h) Methode von Fehling[2]) modificirt von G. Müller[3]). Diese beruht auf der Ausfällung der Gerbsäure mit titrirter Leimlösung unter Zusatz von Alaun. Zur Darstellung der Leimlösung werden 10 g weisser

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, S. 137.

2) Liebig u. Kopp, Jahresber. 1853, S. 683.

3) Dingl. pol. Journ. 1, 51 bis 69.

Knochenleim in destillirtem Wasser eingeweicht und nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst; darauf setzt man 25 g Alaun hinzu und verdünnt das Ganze auf 1 Liter. Der Titer der Leimlösung ändert sich bald, muss daher jedesmal von Neuem auf die Normaltanninlösung festgestellt werden.

0,2 g trockener Galläpfel-Gerbsäure bedürfen 22,7 ccm Leimlösung zu vollständiger Ausfällung, folglich entspricht 1 ccm dieser Leimlösung 0,0088 g Gerbsäure. 5 g der zu prüfenden Rinde werden drei- bis viermal mit 50 bis 60 ccm Wasser ausgekocht; die erhaltenen Lösungen filtrirt man und bringt sie durch Zufüllen von Wasser auf 500 ccm. Zu 50 oder 100 ccm dieser Lösung lässt man aus einer Bürette unter beständigem Umrühren Leimlösung zufliessen, bis alle Gerbsäure gefällt ist. Das Rühren geschieht nach Hallwachs mittelst eines an beiden Enden offenen Glasrohres, mit dem man, wie mit einer Pipette, von Zeit zu Zeit eine Probe von der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nimmt und auf ein Filterchen bringt. Zu einer abfiltrirten Probe setzt man einen Tropfen Leimlösung in der Weise, dass derselbe in dem oberen Theil des schräg gehaltenen Röhrchens hängen bleibt, alsdann wird er mit destillirtem Wasser vorsichtig in die untere Flüssigkeit gespült; tritt keine Fällung ein, so ist die Reaction beendet; beobachtet man dagegen noch eine Trübung, so giebt man die abfiltrirte Flüssigkeit nebst Filter zu der grösseren Menge Probeflüssigkeit zurück und setzt von Neuem Leimlösung hinzu. So fährt man vorsichtig mit dem Zusetzen fort, bis eine kleine Probe weder eine Trübung mit Gerbsäure, noch mit Leimlösung giebt. Würde durch Gerbsäure eine Fällung entstehen, so wäre ein Ueberschuss von Leimlösung zugesetzt und die Probe müsste wiederholt werden. — Nach Gauhe und Hallwachs[1]) sind mit dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten; doch lässt sie wegen ihrer umständlichen Ausführung eine grosse Anzahl von Gerbsäurebestimmungen nicht zu.

Lipowitz[2]) wendet zum Ausfällen an Stelle des weissen Leims eine Lösung von Hausenblase an. Nach ihm fällt 1 g über Schwefelsäure getrockneter Hausenblase genau 0,75 g Tannin; eine Lösung von 1,333 g Hausenblase genügt somit zur Abscheidung von 1 g Tannin.

i) Gerland's Methode[3]) beruht auf der Fällung der Gerbsäure mit titrirter Brechweinsteinlösung; sie ist noch einer näheren Prüfung zu unterziehen. Hallwachs[4]) und Poller[5]), welche diese Methode bereits controlirten, kommen zu dem Schlusse, dass eine genaue Bestimmung der Gerbsäure nach Gerland's Verfahren in keinem Falle zu erreichen sei.

---

[1]) Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen 1865, S. 51 u. 52.
[2]) Wagner's Jahresber. 1861, S. 624.
[3]) Chem. News 1863, S. 54; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, S. 419.
[4]) Dingl. pol. Journ. 180, 50.
[5]) Neues Jahrb. f. Pharm. 25, 206.

k) K. Hammer's[1]) Bestimmungsmethode beruht auf Principien, welche den wahren Verhältnissen in der Gerberei am meisten entsprechen und liefert bei einigermaassen exactem Arbeiten ganz gut übereinstimmende Resultate. Hammer bestimmt das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit entweder mit einem Pyknometer (Fig. 104) oder mit einem Aräometer, fällt mit speciell vorbereiteter thierischer Haut den Gerbstoff aus der Flüssigkeit und ermittelt das specifische Gewicht nach dem Ausfällen. Die Differenz der beiden specifischen Gewichte ist proportional dem Gehalt an Gerbsäure. Um den Gerbstoffgehalt leicht berechnen zu können, bedient man sich der nachstehenden Tabelle, aus der die Beziehung zwischen specifischem Gewicht und dem Gerbsäuregehalt von verschiedener Concentration zu ersehen ist.

Fig. 104.



Tabelle.

Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.	Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.	Procente an Gerbstoff	Specif. Gewicht bei 15° C.
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	10,164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0186
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0190
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0194
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0198
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 81, 156.

Franz Schulze [1]) hat diese Methode dahin modificirt, dass er 10 g weissen Leim zu einer concentrirten Salmiaklösung setzt und dann durch weiteren Zusatz reiner Salmiaklösung auf 1 Liter verdünnt. Ebenso werden 10 g Galläpfelgerbsäure in concentrirtem Salmiak gelöst, worauf man die Lösung zu einem Liter auffüllt. Der Zusatz von Salmiak soll das Absetzen des Niederschlages befördern. Der Rindenauszug wird mit Salmiak gesättigt und mit einem Theelöffel voll weissen Sandes oder Glaspulvers versetzt; darauf lässt man unter Umrühren die Leimlösung hinzufliessen, bis die Entstehung eines Niederschlages nicht mehr deutlich beobachtet werden kann. Je näher man dem Sättigungspunkte kommt, um so schneller zeigt sich bei ruhigem Stehen des Gemisches das Absetzen.

Salzer [2]), welcher das Verfahren von Schulze prüfte, bemerkt, dass dasselbe nach einiger Uebung leicht und rasch auszuführen ist, dass sich der Niederschlag leicht absondert, jedoch obenauf schwimmt, wenn die Flüssigkeit zu viel Salmiak enthält; er empfiehlt eine weniger concentrirte Salmiaklösung.

Bei der Ausführung der Hammer'schen Methode ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass man aus der Substanz die zu bestimmende Gerbsäure in möglichst concentrirter Lösung erhält; denn, wird die Differenz der specifischen Gewichte vor und nach der Ausfällung grösser, so wird der Beobachtungsfehler kleiner. Es dürfte sich empfehlen, in folgender Weise zu arbeiten: 20 bis 30 g Substanz werden mit 50 bis 60 ccm Wasser 30 bis 40 Minuten lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, mit der fünf- bis sechsfachen Menge heissen Wassers im Verdrängungsapparat vollständig erschöpft und filtrirt. Das erhaltene klare Filtrat wird zunächst gewogen und auf eine runde Zahl von 350 bis 400 g gebracht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit bestimmt man das specifische Gewicht unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln, die bei derartigen Bestimmungen nothwendig sind. — Man wägt nun in einem trockenen oder vorher mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben so viel von der Probeflüssigkeit ab, als zur Füllung des Pyknometers (Fig. 104) oder eines Cylinders, in den der Aräometer tauchen soll, nothwendig ist, und setzt die vierfache Menge des aus dem specifischen Gewicht sich vorläufig ergebenden Gerbstoffs an thierischer Blösse hinzu.

Die „Blösse" (thierische Haut) bereitet man sich zweckmässig in folgender Weise: ein Stück von einer zum Gerben vorbereiteten, von Haaren, Kalk u. s. w. gereinigten Haut wird mehrere Stunden in fliessendes Wasser gelegt, dann auf ein reines Brett gespannt, getrocknet und nach dem Trocknen mit einer groben Holzfeile in Pulver verwandelt. Im verschlossenen Glase kann das Pulver längere Zeit aufbewahrt werden. — Vor dem Gebrauch wird dies Hautpulver einige Zeit in reinem Wasser aufgeweicht und dann in einem leinenen Tuch

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. **182**, 155 bis 158.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, S. 70.

zwischen den Händen ausgepresst, damit nicht durch anhängendes Wasser das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit verändert werde[1]).

Nach dem Zusatze des Hautpulvers zu der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit verschliesst man den Kolben und schüttelt einige Zeit tüchtig. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so giesst man die darüberstehende Flüssigkeit durch ein feines Tuch entweder direct in den Messcylinder oder in das Pyknometer und bestimmt das specifische Gewicht.

Für die Praxis hat man speciell construirte Aräometer angefertigt, bei denen die Differenz des specifischen Gewichtes die Gerbstoffprocente ergeben. Zeigt eine Gerbstofflösung vor der Fällung 5,5 Proc. und nach der Fällung 1,5 Proc., so wäre also der Gerbstoffgehalt 4 Proc. — Soll dagegen aus dem mit Aräometer oder Pyknometer gefundenen specifischen Gewicht der Gerbstoffgehalt berechnet werden, so mag folgendes Beispiel die Anleitung geben.

30 g Rinde wurden mit 350 g Wasser erschöpft. Durch das specifische Gewicht, welches bei 15° C. 1,0100 betrug, wurden 2,5 Proc. Gerbstoff angezeigt. Nach dem Ausfällen mit dem Hautpulver und Filtriren war das specifische Gewicht 1,0060 = 1,5 Proc. Gerbstoff. Die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen ist 1 Proc., die Flüssigkeit war also einprocentig und die angewendeten 350 g derselben enthielten 3,5 g Gerbstoff. Da letztere in 30 g Rinde enthalten waren, so ergiebt die Rechnung ($30 : 3,5 = 100 : x$) einen Gehalt der Rinde an Gerbstoff von 11,66 Proc.

1) Methode von Mittenzwey und Terreil[2]). Diese beruht auf der bekannten Eigenschaft der Gerbsäure und ihrer Verwandten, in alkalischen Lösungen Sauerstoff aufzunehmen, aus der Menge des absorbirten Sauerstoffs ist der Gerbsäuregehalt zu berechnen.

Fig. 105.



Die Ausführung des Verfahrens, das nach Mittheilungen der Erfinder sich auch zur Bestimmung des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und Indigos eignet, ist folgendes:

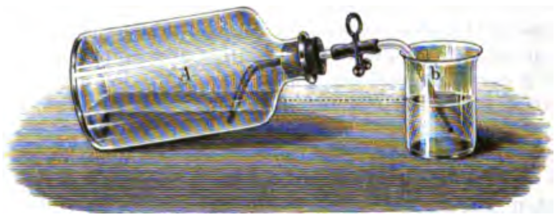
Die Luft in einer $1^1/_2$ Liter fassenden Flasche *A* (Fig. 105) communicirt mit der Atmosphäre durch die gebogenen Glasröhren *b* und *c*, deren letzter Theil sich auf 1,5 bis 1 mm verengt. Die Verbindung derselben durch ein mässig langes Kautschukrohr mit Quetschhahn *f* dient zum Verschluss. Mit dem Kork- oder besser Kautschukstopfen *g* kann man die Röhren ver-

[1]) Prof. v. Schröder hat noch eine weitere Methode zur Darstellung von Hautpulver (Blösse) angegeben, die wir weiter unten beschreiben.

[2]) Mittenzwey, J. f. prakt. Chem. 61, 61; Terreil, Compt. rend. 78, 790.

binden und zur Füllung und Entleerung herausnehmen. Vor dem Beginn der Operation muss die Luft in der Flasche und alle zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten die Temperatur des Arbeitsraumes (zweckmässig 15° C.) besitzen. Man füllt darauf die Flasche *A* mit 200 ccm einer drei- bis fünfprocentigen Kali- oder Natronlauge, fügt dann 1,000 g in Papier leicht eingewickelte Gerbsäure (bezw. der zu untersuchenden Substanz) hinzu, öffnet, nachdem der Stopfen wieder fest aufgesetzt worden ist, für einen Augenblick den Quetschhahn, um die eingeschlossene Luft unter den Druck der Atmosphäre zu setzen, und beschleunigt durch häufiges Schütteln die Absorption des Sauerstoffs. Durch Umwickelung mit einem Tuch wird die Flasche vor Temperaturerhöhung durch die Hand geschützt. — Nach mehrmaligem Schütteln wird durch die Oeffnung *d* der Röhre *c* Wasser aus einem damit gefüllten und gewogenen Becherglase *b* durch Oeffnen des Quetschhahns *f* eingesogen (Fig. 106). Findet nach öfterem Schütteln keine Einsaugung mehr

Fig. 106.



statt, so ist der Versuch beendet. Die aus dem Becherglase in die Flasche eingetretenen Gramme Wasser, die sich als Differenz zwischen dem ersten und zweiten Wägen des Becherglases ergeben, zeigen die Anzahl von Cubikcentimetern verschluckten Sauerstoffs an, welche auf die Temperatur von 0° und 760 mm Druck leicht nach der bekannten Formel reducirt werden können. 1 g Gerbsäure und 1 g Gallussäure sollen nach Mittenzwey 175 ccm, nach Terreil[1]) dagegen 200 ccm Sauerstoff absorbiren. Die grosse Differenz in diesen Angaben von Mittenzwey und Terreil, welche die sonst sehr einfache und praktische Methode ungenau erscheinen lässt, rührt vielleicht von der Anwendung in ihrer Reinheit verschiedener Gerbsäuren oder davon her, dass die angewendeten alkalischen Lösungen von verschiedener Concentration waren.

Die Ausrechnung des Resultats ist einfach. Angenommen, es seien 140 g Wasser aus dem Becherglase in die Flasche *A* gesogen worden, so entsprechen diese 140 ccm Sauerstoff (zur Erlangung eines noch genaueren Resultats reducirt man dieses Volum auf 0° und 760 mm Druck, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes). Da nun nach Mittenzwey 175 ccm Sauerstoff 1 g Gerbsäure entsprechen, so ergiebt sich durch die Rechnung ($175 : 140 = 1 : x$) 0,800 g Gerbsäure.

[1]) Comptes rendus 78, 990.

Bei Gegenwart von Gerb- und Gallussäure schlägt Mittenzwey vor, die erstere durch Blösse auszufällen und das Filtrat in die Absorptionsflasche zu bringen, 3 bis 4 Proc. Kalium- oder Natriumhydroxyd zuzusetzen, und die Gallussäure auf oben beschriebene Weise zu bestimmen. Hatte man vorher die Gesammtmenge durch Absorption von Sauerstoff in der Flasche bestimmt, so giebt die Differenz der beiden Bestimmungen die Procente Gerbsäure an.

Empfehlenswerth ist es, einen Vorversuch anzustellen, um aus dessen Ergebniss die Menge der Substanz annähernd zu berechnen, welche 175 ccm Sauerstoff binden. Dass die Gerbsäuren aus verschiedenen Pflanzen unter denselben Bedingungen gleich viel Sauerstoff absorbiren, glaubt Referent bezweifeln zu müssen; ferner ist zu beachten, dass die Eigenschaft, Sauerstoff in alkalischer Lösung aufzunehmen, die Gerbsäure mit einer Reihe von organischen Körpern theilt, und es bleibt daher zu untersuchen, ob die die Gerbsäure in den meisten Fällen begleitenden Substanzen, wie Pectin u. s. w., nicht ebenfalls höher oxydirt werden und dadurch der Gerbstoffgehalt zu hoch gefunden wird. Unter anderen hat z. B. Hallwachs, der diese Methode mit verschiedenen anderen verglich, gefunden, dass dieselbe über 1 Proc. zu hohe Resultate liefert.

Terreil, welcher dasselbe Verfahren anwendete, fand, wie schon früher erwähnt, dass 0,1 g Gerbsäure 20 ccm Sauerstoff absorbirt. Die Absorption ist erst nach 24 Stunden vollständig. Terreil führt den Versuch in einer in Cubikcentimeter eingetheilten Röhre aus, welche an dem einen Ende einen Glashahn trägt und an dem anderen Ende durch einen Glasstopfen luftdicht verschlossen ist. Er bringt in dieselbe 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz und 20 ccm dreissigprocentiger Kalilauge und lässt während 24 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln reagiren; öffnet dann die Röhre in einer Wasserwanne, beobachtet die stattfindende Absorption und berechnet aus dieser den Gerbsäuregehalt.

Der Umstand übrigens, dass bei Ausübung dieser Methode die Temperatur- und Luftdruckverhältnisse berücksichtigt werden müssen, macht dieselbe unbequem. Immerhin ist es lohnend, sie eingehend zu prüfen, um sie eventuell für technische Zwecke nutzbar zu machen.

m) Grassi's Methode. Grassi[1]) schlägt vor, die Gerbsäure mittelst Baryumhydroxyd als gerbsaures Baryum zu fällen, aus diesem Salz mit Schwefelsäure das Baryum abzuscheiden und die Gerbsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen. Es bedarf diese Methode noch weiterer Ausbildung.

n) Wagner's Methode. Wagner[2]) unterschied zuerst die vorkommenden Gerbsäuren in pathologische und physiologische. Da die letzteren nur Werth für den Rothgerber haben sollen, so bestrebte sich Wagner, dieselbe auf möglichst einfachem Wege zu bestimmen. Nach

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875, S. 254.
[2]) Dingler's polyt. Journ. 183, 227.

seiner Ansicht konnte die aus Galläpfeln gewonnene pathologische Gerbsäure oder das Tannin, welches bisher zur Titerstellung verwendet wurde, nicht als Grundlage der Bestimmung dienen, weshalb Wagner zunächst das Atomgewicht zu bestimmen suchte, zu dessen Ermittelung er durch Kochen aus Eichenspiegelrinde erhaltene Gerbsäure wählte. Er fällte den Extract der Rinde mit Cinchoninsulfat, setzte den erhaltenen Niederschlag durch Kochen mit Bleiacetat in gerbsaures Blei um und zersetzte letzteres mittelst Schwefelwasserstoff in Gerbsäure und unlösliches Bleisulfid. Die in der Lösung befindliche Gerbsäure wurde nochmals mit Cinchoninlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, nach dem Wägen im Wasser suspendirt und mit Kaliumpermanganat so lange tropfenweise versetzt, bis alle Gerbsäure zerstört war. Zu dieser Flüssigkeit wurde Schwefelsäure gefügt, um das darin enthaltene Cinchonin in Sulfat überzuführen, welches filtrirt, bei 120° C. getrocknet und als neutrales Cinchoninsulfat gewogen wurde. Wenn er das Atomgewicht des Cinchonins zu 308 annahm, so fand Wagner das der Eichengerbsäure zu 813. (Zum Fällen von 1,000 g Gerbsäure sind 0,3715 g Cinchonin, entsprechend 0,4523 g Cinchoninsulfat, erforderlich. Ausser Cinchonin kann Chinin, Morphin, Strychnin u. s. w. genommen werden, nur hat ersteres den Vorzug der Billigkeit. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Cinchoninsulfat ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist, da beide Basen isomer sind, unschädlich.)

Zur Ausführung der Bestimmung löst Wagner 4,523 g Cinchoninsulfat in 1 Liter Wasser auf, welchem er als Indicator etwa 0,1 g Rosanilinacetat hinzusetzt. In Verbindung mit der Cinchoninlösung giebt das Anilinroth die Beendigung der Ausfällung der Gerbsäure durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit zu erkennen. 1 ccm der erwähnten Cinchoninlösung entspricht 0,1 g Gerbsäure. Vortheilhaft ist es, 0,5 g Schwefelsäure vor dem Versuch zuzusetzen, weil dadurch das Absetzen beschleunigt und der Niederschlag weniger löslich wird.

Büchner, der die Methode von Wagner einer eingehenden Prüfung unterwarf [1]), bemerkt, dass es von wesentlichem Einflusse sei, in welcher Weise man das Schütteln der Flüssigkeit bewerkstellige, um das Herannahen der Endreaction an dem raschen oder langsamen Absetzen des Niederschlags zu bemerken. Er empfiehlt, das Umschütteln in horizontaler, kreisförmiger Bewegung vorzunehmen, wodurch nach fünf bis acht Minuten das Absetzen des Niederschlags bewirkt werde, so dass die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheine, und hinsichtlich ihrer Färbung leicht beurtheilt werden könne. Clark [2]) setzt die Cinchoninlösung im Ueberschuss hinzu, filtrirt, wäscht aus und bestimmt im Filtrat das überschüssige Cinchonin durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodidlösung.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. **184**, 334.
[2]) Gerberzeitung, XX. Jahrg., S. 110.

Bei dieser wie bei der Wagner'schen ursprünglichen Methode ist die Endreaction schwer zu treffen.

Neubauer, welcher Wagner's Methode der Bestimmung des Atomgewichtes der Eichengerbsäure in seiner Schrift „Die Schälung der Eichenrinden“ [1]) kritisirt, weist die Unrichtigkeit des von Wagner gefundenen Atomgewichtes nach und kommt zu dem Schluss, dass die Wagner'sche Methode in ihrer jetzigen Gestalt unbrauchbar sei, weil sie zu niedrige Resultate liefere.

o) Die von Neubauer [2]) modificirte Methode Löwenthal's bildet die wichtigste von allen Gerbsäurebestimmungsmethoden, da sie bei richtiger Ausführung übereinstimmende Resultate giebt, und leicht und sicher auszuführen ist. Schon lange war es bekannt, dass die Gerbsäure in wässeriger Lösung durch sauerstoffabgebende Substanzen leicht oxydirt wird, so z. B. durch Chlorkalklösung, durch alkalische Lösung von Ferricyankalium und besonders leicht durch Kaliumpermanganat.

Monier [3]) verwendete zuerst eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat zum Titriren der Gerbsäure. Er setzte so lange von der Lösung dieses Salzes hinzu, bis die Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss roth gefärbt wurde. Löwenthal [4]) zeigte, dass die Gerbsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigolösung so zerstört wird, dass mit dem Verschwinden der blauen Farbe auch die letzte Spur der vorhandenen Gerbsäure zersetzt wird und dadurch der Endpunkt der Reaction leicht zu finden ist.

Zur Ausführung der Methode bedarf man 1) eine Indigocarminlösung, hergestellt in der Weise, dass man 30 g reinen, teigförmigen Indigocarmin in 1 Liter kalten destillirten Wassers unter öfterem Umschütteln löst, dann in kleine Medicinflaschen von ungefähr 240 g Inhalt filtrirt und diese nach sorgfältigem Verschluss 1 Stunde lang auf 70° C. im Wasserbade erhitzt. Durch das Erhitzen auf diese Temperatur wird die Entstehung von Pilzmycelien in der Lösung verhindert und dieselbe für lange Zeit verwendbar gemacht. Es ist darauf zu achten, dass nur ganz reiner Indigocarmin zur Darstellung dieser Lösung verwendet werde; dass derselbe namentlich frei von Indigoroth ist, weil sich sonst der Endpunkt der Reaction wegen der am Schluss erscheinenden röthlichen oder braunen Nuance schwer feststellen lässt. Bei Verwendung von reiner Indigocarminlösung geht die eintretende grünliche Farbe plötzlich in reines Goldgelb über.

2) Eine Tanninlösung: Chemisch reines Tannin wird bei 100° C. einige Stunden lang getrocknet; 2 g davon werden in 1 Liter Wasser gelöst. Da die möglichste Reinheit des Tannins zur Erzielung genauer

---

[1]) Wiesbaden, W. Kreidel.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1871, S. 1.
[3]) Compt. rend. 46, 44.
[4]) Journ. für prakt. Chemie 81, 150.

p) v. Schröder abgeänderte Löwenthal'sche Methode.

1) *Reagentien.* Man bedarf dazu folgende Reagentien:

I. Chamäleonlösung, wie bei Neubauer.

Titerstellung: Den Wirkungswerth dieser Lösung ermittelt man in folgender Weise: Man löst 2 g lufttrockenes, möglichst reines Tannin (am besten Pharm. Germ. von Schering, Gehe oder Trommsdorff) zu 1 Liter und bestimmt in 10 ccm die zur Oxydation erforderliche Menge Chamäleon; in derselben Weise ermittelt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver. (50 ccm der Tanninlösung werden mit 3 g eingeweichtem und dann gehörig ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln 18 bis 20 Stunden behandelt; nach dem Filtriren werden 10 ccm des Filtrats mit Chamäleon titrirt.) Das Tannin ist gut, wenn der Verbrauch an Chamäleon nach der Behandlung mit Hautpulver nicht über 5 Proc., dasselbe ist noch verwendbar, wenn derselbe nicht über 10 Proc. der gesammten Chamäleonmenge beträgt. Genügt das Tannin dieser Anforderung, so bestimmt man durch Trocknen bei 94 bis 100° seinen Wassergehalt und stellt bezw. berechnet aus dem bereits gemachten Versuch den Titer der Chamäleonlösung.

II. Indigolösung. Die Lösung von 30 g indigoschwefelsaurem Natrium (Carmium coerul. apt., reines Indigotin, von Gehe und Co.) in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure wird nach Hinzufügen von 3 Liter destillirtem Wasser filtrirt.

III. Hautpulver. Dasselbe muss weiss und fein wellig sein; es darf an kaltes Wasser keine Chamäleonlösung reducirende Bestandtheile abgeben, wovon man sich durch einen mit 3 g auszuführenden Versuch überzeugt.

Ausführung der Titration. Statt wie Neubauer die Chamäleonlösung tropfenweise unter fortwährendem Umrühren hinzuzusetzen, lässt man in die Indigolösung und Gerbstoff enthaltende, auf ¾ Liter verdünnte Flüssigkeit aus einer Geissler'schen Glashahnbürette stets 1 ccm der Lösung einfliessen und rührt nach jedem Zusatz 5 bis 10 Secunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so fügt man vorsichtig nur zwei bis drei Tropfen auf einmal hinzu, rührt um und fährt in dieser Weise fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist.

2) *Probenahme.* Die mikroskopische Untersuchung der Eichenrinde zeigt, dass der Gerbstoff keineswegs überall gleichmässig vertheilt ist. Die Steinzellen enthalten nach Neubauer gar keinen Gerbstoff. Sie bilden in jungen Rinden einen Ring zwischen der Mittelrinde und Innenrinde; ausserdem kommen sie zerstreut in der Mittelrinde, der Bastschicht und der Borke vor. Um eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, muss man die gemahlene Rinde gehörig durchmengen und besonders darauf achten, dass Pulver und Fasern gemischt sind, da nach Neubauer das Pulver gerbstoffreicher ist als die Faser.

Um von nicht gemahlenen Rinden eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, schlägt F. Kathreiner[1]) vor, in folgender Weise zu ver-

---

[1]) Gerberzeitung XXIII, Nr. 12.

fahren: Man breitet die von verschiedenen Partien entnommenen Proben auf glatter, reiner Unterlage aus, so dass die zuerst gezogene Probe einen Raum von etwa 1 bis $1^1/_2$ cm Höhe und 9 qcm Fläche einnimmt; auf diese legt man die zweite, dritte und folgenden Proben bis zur Höhe von 10 bis 15 cm. Nunmehr hebt man von 8 bis 10 Stellen Proben von je 10 qcm heraus, und legt sie in der Reihenfolge ihrer Entnahme wieder wie vorhin über einander, breitet sie aber auf einer Fläche von 900 qcm aus. Die hiervon gezogenen drei bis vier Proben von je etwa 100 qcm Bodenfläche können noch einmal über einander gelegt oder dem Analytiker übergeben werden. (Um Proben von ungemahlener Valonea zu nehmen, verfährt man zuweilen so, dass man mit der Zange Stücke aus den einzelnen Borken bricht. Kathreiner macht darauf aufmerksam, dass man auch den Theil des Bechers nehme, auf dem die Eichel sitzt, da dieser zum grössten Theil aus Steinzellen bestehe und nur Spuren von Gerbsäure enthalte.)

Wie durch Versuche von Neubauer[1]) festgestellt worden ist, wird ein Theil des Gerbstoffes bei der Behandlung mit kaltem Wasser gelöst, der Rest desselben löst sich erst nach längerem Kochen mit Wasser. Neubauer bezeichnet den in kaltem Wasser löslichen Gerbstoff als leicht löslichen, den anderen aber als schwer löslichen Gerbstoff. Für manche Fälle ist es von Interesse, nicht den Gesammtgehalt, sondern den Gehalt an leicht löslichem und an schwer löslichem Gerbstoff getrennt zu erfahren. Wir beschreiben später eine Methode, welche dies ermöglicht.

3) *Darstellung des Rindenauszuges.* a) Nach Neubauer. Bei der Bestimmung des Gesammtgerbstoffes in Rinden pulverisirt Neubauer eine Probe von 1000 g auf einer Mühle mit stählernem Mahlwerk. Eine grössere, zur Analyse hinreichende Partie wird bei 100° C. im Wasserbade vollständig ausgetrocknet, dann noch warm in ein sorgfältig getrocknetes Kölbchen eingefüllt und gut verschlossen. Nach dem Erkalten wägt man die zur Bereitung des wässerigen Auszugs erforderlichen Mengen von je 20 g ab, und kocht sie mit 750 ccm Wasser $^3/_4$ Stunden lang.

Die Lösung wird in einen Literkolben abgegossen und nach dem Erkalten zu einem Liter verdünnt. Nach tüchtigem Durchschüttteln lässt man absetzen und filtrirt.

---

[1]) Neubauer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, S. 32) zeigte, dass selbst dreistündiges Kochen ohne Einfluss auf das Resultat und somit Neubrand's Behauptung, dass die Gerbsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt werde, unrichtig sei. Neubauer bestätigt die Ansichten von Lipowitz (Gerberzeitung, S. 187) und Mittenzwey (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 91), dass ein Theil der Gerbsäure fester gebunden sei und durch Wasser allein schwer oder gar nicht ausgezogen werden könne. Er fand, dass der Gerbstoffgehalt von einer und derselben Rinde verschieden ausfällt, je nachdem die Rinde kalt oder warm extrahirt wird.

Der Gehalt an schwer löslicher Gerbsäure schwankt in den verschiedenen Rinden. Die kalt extrahirte Rinde enthält noch durch mehrmaliges Kochen ausziehbare Gerbsäure.

b) Extraction mittelst des Schröder'schen Kochers. v. Schröder hat für die Extraction des Gesammtgerbstoffgehaltes nachstehendes Verfahren vorgeschlagen, welches auch von der mehrerwähnten Commission gebilligt worden ist. Der Extractionsapparat (Fig. 107) besteht aus einem mit Ausguss versehenen Kocher von nicht zu dünnem Zinkblech, etwa 12,5 cm hoch und 7 cm im Durchmesser. Ein Henkel ist nicht angebracht, damit der Kocher bequem ins Wasserbad gesetzt werden kann. In den Kocher passt ein Siebeinsatz (Fig. 107), welcher sich mittelst eines Griffes im Kocher auf- und ab bewegen lässt. Am Umfange der Siebplatte ist eine Rinne eingedreht, die tief genug sein muss, um den Faden vollständig aufzunehmen, mit welchem ein dünnes Stück Zeug (am besten Gaze) über die Siebplatte gebunden wird. Ein genaues Einpassen der so überbundenen und angefeuchteten Siebplatte in dem Kocher ist zu erstreben, doch darf ein nicht zu schwieriges Hin- und Herbewegen derselben dadurch nicht verhindert werden. Um diesen genauen Schluss zu erreichen, sollte der Siebeinsatz zu jedem Kocher besonders abgedreht und angepasst sein.

Fig. 107.



Bringt man ein gepulvertes Gerbmaterial mit Wasser in den Extractionsapparat und kocht man dasselbe im Wasserbade eine Zeit lang, so kann die gebildete Lösung in einfachster Weise von dem Rückstande getrennt werden, indem man die Siebplatte langsam im Kocher hinabdrückt; hierbei dringt die Lösung durch die Gaze auf der Siebplatte, diese selbst aber nimmt das nicht extrahirte Gerbmaterial mit hinunter. Indem man die beschriebene Operation mehrmals wiederholt und die Lösung stets in denselben Literkolben giesst, gelingt die Extraction leicht und vollständig. Um ein unnöthiges Erhitzen der sich zuerst bildenden concentrirten Lösung des leicht löslichen Gerbstoffes zu vermeiden und dem Einwand zu begegnen, dass hierdurch eventuell Zersetzungen eintreten könnten, giebt man die erste Portion Wasser stets kalt hinzu; doch kann man bei bekannten Gerbmaterialien diese Vorsichtsmaassregeln unter Umständen unterlassen, wodurch man dann mit der Extraction etwas schneller zum Ziele gelangt.

Zur Ausführung der Extraction werden 5 g, 10 g oder 20 g der gepulverten Probe in den Kocher gegeben, mit 200 ccm kaltem destillirten

Wasser übergossen und unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden stehen gelassen. Bevor die heisse Extraction beginnt, werden die ersten 200 ccm Lösung mit dem Siebeinsatz abgepresst und in einen Literkolben gegossen. Darauf fügt man 200 ccm heisses destillirtes Wasser in den Kocher, so lange die Siebplatte noch die tiefste Stellung hat, und zieht dieselbe dann langsam in die Höhe; sie wird in eine nebenstehende Porzellanschale gesetzt oder bleibt (noch zweckmässiger) in schiefer Lage oben im Kocher eingeklemmt. Der Kocher wird nun in ein kochendes Wasserbad gesetzt und verbleibt hier eine halbe Stunde, wobei das Extractionsmaterial zuweilen mit einem Glasstabe umgerührt wird. Darauf presst man zum zweiten Male ab und giesst die Lösung zu den ersten 200 ccm in den Literkolben. Dieses Auskochen mit heissem destillirten Wasser während je einer halben Stunde mit nachfolgendem Abpressen wiederholt man noch dreimal, so dass man zusammen 5 × 200 ccm Wasser in den Kocher gegeben hat. Das an 1000 ccm Fehlende fügt man als Wasser hinzu. Nach vollständigem Erkalten des Auszuges wird die genaue Auffüllung zur Marke bewerkstelligt. Beginnt man die Extraction sofort durch Kochen mit heissem Wasser, so dauert dieselbe $2^1/_2$ Stunden und wird in etwa drei Stunden beendet sein. Hat man eine genügende Anzahl Wasserbäder, Extractionsapparate und Literkolben zur Verfügung und hinreichend Platz im Laboratorium, so ist es leicht, innerhalb drei bis vier Stunden vier bis sechs solcher Extractionen gleichzeitig auszuführen. Die Flüssigkeit muss vor dem Titriren der Filtration unterworfen werden, weil sie gewöhnlich etwas trübe aus dem Apparat fliesst.

c) Extraction mittelst der Real'schen Presse. Da für eine genaue Bestimmung des löslichen Gerbstoffes die Art und Weise der Extraction von erheblichem Einfluss ist, hat die Commission für Feststellung einer einheitlichen Bestimmungsmethode des Gerbstoffes folgendes Extractionsverfahren angenommen. Neubauer hat zuerst für Zwecke der Extraction des leicht löslichen Gerbstoffes die Real'sche Presse eingeführt und v. Schröder hat der vorerwähnten Commission einen Vorschlag unterbreitet, welcher die Art der Handhabung genau feststellt und speciell angiebt, unter welchem Druck die Extraction stattfinden und innerhalb welcher Zeit ein bestimmtes Volumen Extract hergestellt werden soll.

Der wesentliche Theil der Real'schen Presse (Fig. 108, a. f. S.) ist das am besten aus Zinn gearbeitete, mit einem Hahn versehene Extractionsgefäss *a*, dessen von Neubauer angegebene Dimensionen (Durchmesser 6 cm, Höhe 12 cm) auch nach den Erfahrungen des Referenten sehr zweckmässig sind. Auf das Gefäss lässt sich nach Dazwischenlegen eines Gummiringes der Deckel *b* aufschrauben, der mit einer Röhre, welche in der Abbildung bis *c* reicht, verbunden ist. Bei der Benutzung des Apparates bringt man das mit einem Stabe versehene Sieb *s*, welches mit Leinwand umbunden ist, auf den Boden des Extractionsgefässes, schliesst den Hahn und füllt etwa 20 g gepulverte Rinde, die vorher in

Fig. 108.



einem Becherglase mit etwas Wasser übergossen und zur Entfernung der Luft durchgerührt sind, in das Extractionsgefäss. Darauf wird der Deckel fest aufgeschraubt und das Metallrohr desselben bei *c* mittelst eines Gummischlauches mit einer längeren Glasröhre verbunden. Sehr zweckmässig ist es, an der Verbindungsstelle über das Metallrohr ein Stückchen Gaze zu ziehen, weil dadurch ein Emporsteigen einzelner Partikel des zu extrahirenden Gerbmaterials verhindert wird.

Man lässt nun, wenn alle Verbindungsstellen fest schliessen, aus dem über dem Rohre stehenden Wassergefässe so lange Wasser einlaufen, bis der Apparat gefüllt ist und das Wasser bis zur Marke *m* (in Höhe von 1,5 m) in dem Rohre reicht. Ist der Apparat in der angegebenen Weise gefüllt, so bleibt er 12 bis 16 Stunden stehen, worauf die eigentliche Extraction beginnt. Während derselben muss der Hahn am Extractionsgefäss und der Hahn am Wassergefäss so regulirt sein, dass die Flüssigkeit im Rohre nahezu fest an der Marke *m* stehen bleibt. Neubauer extrahirt in dieser Weise innerhalb sechs bis acht Stunden ein Liter Flüssigkeit; v. Schröder ist dagegen der Ansicht, dass eine Zeit von drei bis vier Stunden vollständig genügt. Der in dem ersten Liter Flüssigkeit enthaltene Gerbstoff wird als leicht löslicher Gerbstoff bezeichnet. Es ist also vor allen Dingen wichtig, die Höhe der Wassersäule bis zur Marke *m* zu vereinbaren und zu bestimmen, innerhalb welcher Zeit ein Liter abgezogen werden soll. Arbeitet man unter solchen fest bestimmten Verhältnissen, so giebt die Real'sche Presse gute und übereinstimmende Resultate. Zur Bestimmung des

schwer löslichen Gerbstoffes, welcher in dem Gerbmaterial zurückgeblieben, bringt man den Inhalt der Real'schen Presse in einen Literkolben, fügt Wasser hinzu, bis der Liter zu $^3/_4$ gefüllt ist, kocht darauf eine Stunde lang, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf und filtrirt. Sehr praktisch ist es, bei Beendigung des Abpressens des ersten Liters mit dem leicht löslichen Gerbstoff den Wasserzufluss abzustellen, sobald von dem zu extrahirenden Liter nur noch etwa so viel fehlt, als im Apparat Flüssigkeit vorhanden ist resp. freiwillig ausläuft; man hat dann ein leichteres Arbeiten beim Ausfüllen des Restes. v. Schröder hat daher immer innerhalb drei bis vier Stunden nur $^3/_4$ Liter abgepresst und darauf den Rest aus der Presse in den Literkolben ablaufen lassen.

4) *Titration.* 10 bis 20 ccm dieses wässerigen Auszuges, 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 750 ccm Wasser werden in ein grosses Becherglas gebracht, welches auf einer weissen Unterlage steht; aus einer Gay-Lussac'schen Bürette lässt man so lange Chamäleonlösung zutropfen, bis die blaue Farbe in Goldgelb übergegangen ist.

Auch dieser Bestimmungsweise des Gerbstoffes mittelst Kaliumpermanganat ist der Vorwurf gemacht worden, dass der Eichenrindenauszug keine reine Gerbstofflösung sei, sondern, wie wir früher bereits anführten, eine Reihe von anderen Körpern enthalte; ferner, dass die in den Eichenrinden vorkommende Gerbsäure, die R. v. Wagner als physiologische bezeichnet, nicht identisch sei mit der pathologischen, dem Tannin der Galläpfel, auf welches man ja die Resultate bezieht. — Bezüglich des letzteren Einwandes muss zugegeben werden, dass die erhaltenen Resultate nicht den absoluten Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure ergeben; die erhaltenen Zahlen sind nur relativ, aber vollständig unter sich vergleichbar. Der Gerber und der Techniker will meistens nicht den absoluten Gehalt an Gerbsäure wissen, sondern prüfen, wie viel die eine Rinde im Vergleich zu einer anderen an Gerbsäure mehr enthält; zu diesem Zwecke liefert die in Rede stehende Methode hinreichend brauchbare Resultate. Ebensowenig lässt sich der erste Einwand bestreiten, dass verschiedene organische Stoffe in der Eichenrinde vorkommen, die durch Chamäleonlösung zerstört werden und dadurch das Resultat beeinträchtigen.

Zu diesen Stoffen, welche mit der Gerbsäure in dem wässerigen Rindenauszug vorkommen, gehören unter anderen Pectinsäure, Aepfelsäure, Fette u. s. w. — Schon Cech[1]) stellte Versuche an, wie sich verdünnte Lösungen von Essig-, Aepfel-, Wein-, Citronensäure, von Zucker, Dextrin, Gummi, Fett, Coffeïn, Harnstoff u. s. w. gegen Chamäleonlösung verhalten. Er fand, dass diese Stoffe in verdünnten Lösungen gar nicht, ja selbst im concentrirten Zustande erst nach einiger Zeit oxydirt werden. Will man also jede Einwirkung der Chamäleonlösung auf diese Stoffe

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 7, 134.

vermeiden, so braucht man nur nach Cech's Vorschlag den wässerigen Rindenauszug gehörig zu verdünnen.

Neubauer stellt durch wiederholte Versuche fest, dass auf Pectinsäure Chamäleonlösung nicht ohne Einwirkung sei. Er fand bei diesen Versuchen, dass reine Thierkohle im Stande ist, einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit sämmtlichen Gerbstoff zu entziehen. Auf diese Thatsache hin schlägt Neubauer folgende Abänderung des Löwenthal'schen Verfahrens vor.

In 10 bis 20 ccm der Rindenabkochung wird, wie oben beschrieben, mit Chamäleonlösung der Gerbstoffgehalt bestimmt. Weitere 10 bis 20 ccm werden mit so viel reiner Thierkohle behandelt, bis das Filtrat nach Zusatz von Natriumacetat und Eisenchlorid keine Gerbsäurereaction mehr giebt. Das Filtrat von der Thierkohle wird mit 20 ccm Indigolösung und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Ganze mit Wasser auf 700 bis 800 ccm gebracht und mit Chamäleon titrirt. — Die Anzahl der verwendeten Cubikcentimeter Chamäleonlösung abzüglich der für den Indigo erforderlichen bringt man von den bei der ersten Titrirung gefundenen Cubikcentimetern Chamäleon in Abzug und berechnet aus dem Rest die Menge der reinen Gerbsäure. Pectinsäure und andere Stoffe, die von Chamäleon zersetzt werden, bleiben bei der Behandlung mit Kohle in Lösung; die für sie erforderliche Menge Chamäleon wird besonders bestimmt und kann in Rechnung gebracht werden. Von der Kohle nicht zurückgehaltene Körper erforderten für 10 ccm Rindenauszug 0,20 bis 0,25 ccm Chamäleon.

Bei Gerbmaterialien, in denen ausser Gerbsäure auch Gallussäure vorkommt, die von Chamäleonlösung ebenfalls oxydirt und von Kohle gleich der Gerbsäure zurückgehalten wird, wie z. B. nach Stenhouse bei Sumach, Valonea, Dividivi u. s. w., erhält man beim Verfahren nach der Löwenthal'schen Methode zu hohe Resultate; es empfiehlt sich, in diesem Falle entweder die Hammer'sche oder Risle-Bennat'sche anzuwenden. Nichtsdestoweniger giebt die Löwenthal'sche von Neubauer modificirte Methode bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen gut übereinstimmende Resultate.

Eine von J. Löwenthal [1]) selbst eingeführte Abänderung seines Verfahrens besteht darin, dass er zuerst mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Indigolösung titrirt, wobei die verbrauchte Menge Permanganatlösung die Menge Gerbsäure und der vorhandenen übrigen oxydirbaren Körper angiebt. Alsdann fällt er in einer neuen abgemessenen Portion des gerbstoffhaltigen Auszuges alle Gerbsäure mit Leim [2]), und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Eine gemessene Menge des Filtrates wird mit Indigolösung versetzt und

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1887, S. 33.

[2]) An Stelle des Leims verwendet man zweckmässiger nach v. Schröder Hautpulver zum Ausfällen des Gerbstoffs.

mit Permanganatlösung titrirt. Der Verbrauch von Permanganatlösung der zweiten Titrirung von dem der ersten abgezogen, giebt die Daten zur Berechnung der Gerbstoffmenge. Die Methode soll nach Procter[1]) gute Resultate liefern und leicht ausführbar sein.

Vergleichung der Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Methoden. Wir theilen nachfolgend eine tabellarische Zusammenstellung mit, welche Hallwachs ermittelte. Derselbe[2]) verglich die verschiedenen Gerbsäurebestimmungsmethoden, indem er dieselbe Rinde nach verschiedener Methode analysirte. Wie gross die Differenzen sind, geht aus der hier angegebenen Tabelle hervor.

Procentgehalt an Gerbstoff bestimmt nach der Methode von:

Rinde	Fehling-Müller	Löwenthal	Hammer	Fleck	Mittenzwey
A	6,16	—	5,24	—	—
B	6,11	—	5,25	—	—
I	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27

Die Methode Mittenzwey's im Vergleich zu den nach Fehling-Müller und Löwenthal erzielten Resultaten liefert dieser Tabelle nach Resultate, welche um 0,5 bis 0,9 Proc. zu hoch sind. — Das Fleck'sche Verfahren giebt die niedrigsten, dieselben bleiben um 0,5 bis 0,7 Proc. unter den von Fehling-Müller und Löwenthal erzielten, welche ziemlich übereinstimmen. Zwischen ihnen stehen die Resultate nach der Hammer'schen Methode, welche etwas niedriger sind als die nach Fehling-Müller und Löwenthal. Nimmt man mit Neubauer an, dass bei der Löwenthal'schen Methode bei Anwesenheit von Pectin um 0,2 bis 0,3 Proc. zu hohe Resultate sich ergeben, so zeigt sich, dass die Hammer'sche und modificirte Löwenthal'sche Methode beinahe genau übereinstimmende Resultate liefern.

3. Wasser. Auf die Beschaffenheit des Wassers hat man schon seit langer Zeit in der Gerberei grosses Gewicht gelegt. Man hält noch heute das Wasser gewisser Gegenden entweder nur für Sohlleder tauglich und fabrizirt dem entsprechend an diesem Platze nur Sohlleder, oder man erachtet es nur für die Fabrikation von Oberleder passend und verfertigt ausschliesslich solches. Ja, Empiriker gehen so weit, die schöne Gerbung, den glatten Schnitt, die Geschmeidigkeit des Oberleders grösstentheils von der Natur des Wassers herzuleiten, während doch offenbar zur Erzielung dieser Eigenschaften eine Reihe von Factoren zusammenwirken müssen.

Die Ansichten über die Verwendbarkeit eines Wassers für Oberleder- oder Sohllederfabrikation gehen oft weit aus einander, da die Beurtheilung

[1]) Chem. News 1877, Nr. 924, XXXVI.

[2]) Dingler's polyt. Journ. 180.

des Wassers nicht auf einer chemischen Analyse beruht, sondern nur aus äusseren Anzeichen ohne sicheren Anhaltspunkt hergenommen wird.

Im Allgemeinen verlangt man für die Oberlederfabrikation ein weiches Wasser, für die Sohllederfabrikation dagegen ein härteres. Wir unterlassen eine eingehende Erörterung dieser Frage, die füglich in einem chemisch-technologischen Werke besprochen zu werden bestimmt ist.

Die Nachweisung und Bestimmung von Kalk, Magnesia, Alkalien, von Salz- und Schwefelsäure, von Kohlendioxyd, welche durch ihre grössere oder geringere Menge den Charakter des Wassers bestimmen, kann nach den im Capitel „Wasser" dieses Werkes angegebenen Methoden geschehen. Ebenso ist über die Härtebestimmung, welche in manchen Fällen die vollständige Analyse des Wassers ersetzt, in dem erwähnten Capitel nachzusehen.

4. Kalk. Der Kalk, welcher in den Gerbereien im ausgedehnten Maasse zum Enthaaren der Häute, meistens in der Form von Kalkmilch, angewendet wird, ist, nachdem er oft vier bis fünf Monate in den sogenannten Kalkäschern benutzt worden ist, auf seinen Gehalt an dem allein wirksamen Bestandtheil, auf Calciumhydroxyd, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke werden 20 ccm der Aescherlösung rasch durch ein Faltenfilter filtrirt; letzteres wird mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, hierauf wird Lackmustinctur hinzugesetzt und mit Normaloxalsäurelösung titrirt, bis die blaue Farbe in eine rothe überzugehen beginnt. 1 ccm Normaloxalsäurelösung entspricht 0,028 g Calciumoxyd. Das Auswaschen muss rasch geschehen, damit der Aetzkalk während desselben kein Kohlendioxyd aus der Luft anzieht und in unlösliches Calciumcarbonat übergeht.

5. Einfettungsmittel. a) *Talg.* Ueber die Güte dieses Fettes, welches im geschmolzenen Zustande hinreichend rein im Handel zu haben ist, giebt eine Schmelzpunktbestimmung ausreichenden Aufschluss. — Bei den verschiedenen Talgsorten liegt der Schmelzpunkt zwischen 37 und 52°. Die Bestimmung desselben geschieht in der Weise, dass man in eine fein ausgezogene an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre eine geringe Menge Talg oder Paraffin hineinbringt, das Röhrchen durch einen Gummiring mit dem Thermometer verbindet und beides in einem Becherglase mit Wasser vorsichtig erwärmt. In dem Moment, wo der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, liest man die Temperatur ab, lässt darauf erstarren und wiederholt den Versuch [1]).

b) *Paraffin.* In neuerer Zeit wird an Stelle des Talgs häufig Paraffin angewendet. Der Preis desselben richtet sich nach dem Schmelzpunkt; Sorten mit höherem Schmelzpunkt werden theurer bezahlt als die mit niederem, deshalb ist auch hier eine Schmelzpunktbestimmung (s. Talg) ausreichend.

---

[1]) Siehe auch Cap. „Fette" u. s. w. des Buches.

c) *Degras.* Statt des Thranes verwendet man neuerdings häufig Lederschmiere oder Degras, eine Fettemulsion, welche theils bei der Sämischgerberei als Abfall gewonnen, theils für die Lederfabrikation besonders hergestellt wird. — Die Untersuchung desselben erstreckt sich in erster Linie auf die Ermittelung des Fettgehaltes; in der Regel ist auch erforderlich, eine Aschenbestimmung, sowie eine Prüfung auf freie Schwefelsäure vorzunehmen.

Der im Handel vorkommende Degras ist von sehr verschiedener Zusammensetzung; da sein Werth allein durch den Fettgehalt bedingt ist, so sollte man denselben stets festzustellen nicht unterlassen. Dr. Jacobson in Berlin untersuchte verschiedene Sorten Degras: I. von Amiens, II. von Holland, III. von Cöln. Er fand, dass der Cölner den grössten Wassergehalt zeigte, nämlich 29 bis 30 Proc., der von Amiens 19 bis 20 Proc., der aus Holland 11 bis 12 Proc. Der Aschengehalt betrug bei dem aus Holland 0,28, bei dem von Amiens 1,5 und bei dem Cölner 2,5 Proc.

Die Fettbestimmung [1]) kann auf folgende Weise ausgeführt werden: 6 bis 10 g Degras werden mit 50 bis 60 ccm zehn- bis zwölfprocentigem Kalium- oder Natriumhydroxyd gekocht, bis eine vollständige Verseifung stattgefunden hat; dann wird verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzugesetzt, bis blaues Lackmuspapier roth gefärbt wird und die gebildete Seife in Fettsäuren und Alkalisulfat bezw. Chlorid zersetzt ist. Erstere sammeln sich als eine Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Um sie leicht von derselben trennen zu können, setzt man eine gewogene Menge weissen Wachses hinzu, welches beim Erkalten mit dem Oele zu einem festen Kuchen erstarrt, der leicht und ohne Verlust entfernt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden kann. Zur Controle, dass alles Wasser entfernt ist, schmilzt man das Fett in einem vorher gewogenen Gläschen und erhitzt dasselbe, falls sich noch ein Wassertropfen absetzen sollte, so lange bei 100° C., bis sämmtliches Wasser verdampft ist. Nach dem Erkalten wägt man und zieht von dem erhaltenen Gewicht dasjenige des hinzugesetzten Wachses ab.

Die Bestimmung des Aschengehaltes kann auf die gewöhnliche Weise durch Glühen einer abgewogenen Menge in einer Platinschale geschehen, bis der Rückstand weiss ist.

Eine Nachweisung von Schwefelsäure, welche in dem Degras enthalten sein kann, ist von Wichtigkeit und in bekannter Weise vorzunehmen.

d) *Thran.* Von den verschiedenen Thranarten wird in der Gerberei fast ausschliesslich der Robben- und der Wallfischthran, selten dagegen der reine Leberthran angewendet. Gefälscht wird derselbe zuweilen mit Harz. Die Nachweisung des letzteren ist in dem Capitel „Fette und Oele“ dieses Werkes beschrieben, auf welches wir auch bezüglich der genaueren Untersuchung auf andere Beimischungen verweisen müssen.

---

[1]) Siehe auch Cap. „Fette“ u. s. w. des Buches.

e) *Glycerin.* Das Glycerin hat sich als Appreturmittel für Oberleder in neuerer Zeit einen Platz in der Gerberei erobert. Die Untersuchung beschränkt sich auf eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, weil aus letzterem der Wassergehalt und aus diesem die Güte des Glycerins mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln ist. Mit zunehmendem Wassergehalt vermindert sich das Volumgewicht, wie aus nachstehender Tabelle ersehen werden mag.

Wasser in 100 Theilen Glycerin	Specifisches Gewicht
0	1,266
5	1,250
10	1,233
15	1,217
20	1,202
25	1,187
30	1,169
35	1,155
40	1,144
45	1,130
50	1,117

Erzeugniss. Leder. *Uebersicht.* Wohl bei keinem anderen Industrie- und Handelsproduct hat man bis auf den heutigen Tag so geringes Gewicht auf eine chemisch-technische Untersuchung zur Feststellung des Werthes und der Qualität gelegt wie bei dem Leder. — Der Consument oder Händler steht von vornherein von jeder Beurtheilung ab und kauft entweder von renommirten Fabriken oder er beurtheilt das Leder lediglich nach Schnitt, Geschmeidigkeit und Gewicht. Wenn nun auch nicht geleugnet werden kann, dass diese äusseren Merkmale für den Kenner ziemlich verlässliche sind, so muss andererseits doch zugegeben werden, dass sie uns bezüglich des Werthes in manchen Punkten im Unklaren lassen. Man braucht z. B. nur darauf hinzuweisen, wie schwankend der Wassergehalt in den verschiedenen Lederarten ist, je nachdem sie gelagert waren, um die Wichtigkeit einer auf Maass und Gewicht beruhenden Prüfungsmethode nothwendig erscheinen zu lassen.

Leider sind nach dieser Richtung von tüchtigen Fachmännern noch keine gründlichen Untersuchungen unternommen worden und leider ist die Literatur in den chemisch-technischen Werken äusserst dürftig. Ed. Marquis [1]) hat eine chemische Untersuchung verschiedener Ledersorten aus den Lohgerbereien des Archangel'schen Gouvernements ausgeführt und dabei folgenden Gang befolgt.

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, Heft 10, S. 389; cf. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, S. 236.

a) *Marquis' Verfahren.* 1) Bestimmung des Fettes und Harzes. Eine abgewogene, fein geschnittene, vorher im Exsiccator getrocknete Menge des Leders wird dreimal mit Aether digerirt; letzterer wird aus einem gewogenen Destillationskölbchen abdestillirt und der hinterbleibende, aus Fett und harzartigen Körpern bestehende Rückstand gewogen. Durch Behandlung mit kaltem Alkohol ist eine Trennung der harzigen Bestandtheile und des Fettes zu erreichen.

Diese Methode der Fettbestimmung kann keine genauen Resultate geben, weil ausser Fett auch andere Körper, wie z. B. Gerbsäure, durch den Aether gelöst werden.

2) Bestimmung des Kalks. 6,211 g fein geschnittenes Leder werden im Platintiegel eingeäschert; die Asche wird mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filter hinlänglich mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man den Kalk mit Ammonhydroxyd und Ammonoxalat, filtrirt das abgeschiedene Calciumoxalat ab, wäscht mit heissem Wasser aus, löst dasselbe in Salpetersäure und bestimmt die Oxalsäure durch Chamäleonlösung. Aus der Menge derselben ist der Kalkgehalt zu berechnen Marquis fand in verschiedenen Ledersorten 1 bis 3 Proc. Kalk.

3) Bestimmung der Gerbbestandtheile. Die von Marquis angewendete Gerbsäurebestimmungsmethode beruht auf so unsicheren Grundlagen, dass Referent sie mitzutheilen nicht für angezeigt hält.

b) *Untersuchungsmethode nach Heinzerling.* Der Referent schlägt an Stelle der Marquis'schen Methode folgenden Gang der chemisch-technischen Untersuchung des Leders vor:

1) Wasserbestimmung. 10 g in kleine Würfel zerschnittenes Ober- oder Sohlleder werden in einem trockenen Luftstrom so lange zwischen 80 bis 90° C. getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken ist. Man bedient sich hierzu eines in der Mitte erweiterten, vorne spitz zulaufenden Rohres, welches man in einem Luftbade (Fig. 109, a. f. S.) erhitzt.

2) Aschengehalt. 5 g Leder werden in einem Porzellan- oder Platintiegel geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Die Einäscherung kann durch vorsichtigen Zusatz von Ammonnitrat beschleunigt werden. — Wird der Aschengehalt sehr hoch befunden (7 bis 10 Proc.), so ist die Möglichkeit, dass das Leder mit unorganischen Substanzen beschwert worden ist, nicht ausgeschlossen. Man prüft die Asche alsdann qualitativ und bestimmt etwaige Zusätze nach den üblichen analytischen Methoden. Anzurathen ist, die Menge des Kalks, welcher von nachtheiligem Einfluss auf die Haltbarkeit des Leders ist, weil derselbe beim Oberleder Brüchigkeit verursacht, stets zu bestimmen. Zu dem Zwecke wird der von einer bestimmten Menge Leder erhaltene Rückstand in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht und zur Abschei-

dung von Eisen und Aluminium mit Salmiak und Ammonhydroxydlösung versetzt. Im Filtrat wird dann durch Ammonoxalat der Kalk als Calciumoxalat gefällt und als Calciumcarbonat oder -oxyd gewogen. Sind in der salzsauren Lösung der Asche Glieder der fünften Gruppe vertreten, so müssen dieselben vor Abscheidung des Eisens u. s. w. entfernt werden.

3) Fettgehalt. Da manche Ledersorten übermässig mit Fett geschmiert werden, um das Gewicht derselben zu erhöhen, so ist es von Interesse, den Fettgehalt kennen zu lernen. Zu dem Zwecke werden nach Cailletet 5 bis 10 g fein geschnittenes Leder in 60 bis 70 ccm sechs- bis achtprocentiger Kalium- oder Natriumhydroxydlösung in einem Kölbchen längere Zeit gekocht, um sämmtliche animalische und vegetabilische Fette zu verseifen. Zersetzt man die Seifenlösung darauf mit Salzsäure, so scheiden sich auf der Flüssigkeit die freien Fettsäuren ab. Zur Bestimmung derselben löst man sie in 20 bis 30 ccm Terpentinöl, bringt die Flüssigkeit nebst der Fettlösung in eine graduirte Röhre, liest das Volum der die Fettsäuren gelöst enthaltenden Terpentinölschicht ab und erfährt aus der Volumzunahme des Terpentinöls die Menge der Fettsäuren. Hat man z. B. 20 ccm Terpentinöl verwendet und hat das Volumen der Lösung von Terpentinöl und Fettsäuren 26 ccm betragen, so ergiebt sich durch Subtraction 6 ccm als die Menge der Fettsäuren. Das Gewicht derselben erfährt man durch Multiplication der gefundenen Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewicht.

Fig. 109.



Statt der oben beschriebenen Fettbestimmungsmethode kann man auch zweckmässig das bei der Analyse des Degras (S. 623) näher beschriebene Verfahren befolgen.

Diese Fettbestimmungsmethoden sind zwar nicht sehr genau, da die Fette als Fettsäuren und nicht als die Aether derselben gewogen werden, reichen jedoch für technische Zwecke vollkommen aus.

4) Stickstoffbestimmung. Müntz hat vorgeschlagen, den Stickstoffgehalt im Leder zu bestimmen und aus demselben einen Schluss auf die chemische Zusammensetzung desselben zu ziehen. Die Methode ist ebenso gut anwendbar bei lohgarem wie bei mineralgarem Leder.

0,6 bis 1 g entweder fein geraspeltes oder fein gehacktes Leder werden mit viel Natronkalk vermischt in eine ziemlich lange Röhre gefüllt, worauf man den Stickstoff in Form von Ammoniak nach der Varrentrapp-Will'schen Methode bestimmt. Man beachte, dass man den durch Fällen mit Platinchlorid erhaltenen Platinsalmiak nicht als solchen wägen und daraus den Stickstoffgehalt berechnen darf, weil die beim Glühen von Haut oder Leder mit Natronkalk auftretenden Ammoniakbasen mit grösserem Moleculargewicht ebenfalls Verbindungen mit Platinchlorid eingehen. Man muss deshalb den Niederschlag in einem Porcellantiegel glühen und aus dem erhaltenen metallischen Platin den Stickstoffgehalt (1 Aeq. Platin = 1 Aeq. Stickstoff) berechnen.

Nach Reimer besitzt das Coriïn, welches in geringer Menge in der Haut vorkommt, die Formel $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ und enthält demnach 28,3 Proc. Stickstoff. Der Bindegewebssubstanz, aus welcher die rohe Haut grösstentheils besteht, kommt die Formel ($C_{15}H_{23}N_5O_6$) zu und enthält 30,3 Proc. Stickstoff. Man kann deshalb unter Veraussetzung, dass 4 bis 6 Proc. Coriïn in der Haut enthalten sind, den Stickstoffgehalt rund zu 30 Proc. annehmen. Fände man durch die Analyse in einer Ledersorte 15 Proc. Stickstoff, so enthält dieselbe 50 Proc. Hautsubstanz und 50 Proc. an übrigen Stoffen als Wasser, Gerbmaterialien, Fette u. s. w.

5) Gerbstoff. α) *Gerbsäure.* Mehr von wissenschaftlichem als praktischem Interese ist es, die Menge Gerbmaterial zu erfahren, die in einer Ledersorte enthalten ist. Handelt es sich darum, die Menge Gerbsäure im lohgaren Leder festzustellen, so muss bemerkt werden, dass eine genau geprüfte Methode bis heute nicht bekannt ist. Die Methode Marquis leidet, wie wir bereits vorher erwähnten, an verschiedenen Mängeln. Andere Methoden verlangen eine Trennung der Gerbsäure von der thierischen Faser, was ohne Zersetzung der ersteren kaum zu erreichen ist. Mittenzwey's Methode allein ist werth, einer eingehenden Prüfung unterzogen zu werden.

β) *Mineralbestandtheile.* Die in dem mineralgaren Leder vorkommenden Gerbmaterialien, bei dem Knapp'schen Vrfahren die Eisensalze, bei dem Heinzerling'schen die Alkalichromate, Chromoxydsalze und Thonerdeverbindungen können nach dem Zerstören des Fasergewebes leicht auf dem gewöhnlichen analytischen Wege bestimmt werden.

6) Gare. Um zu beurtheilen, ob ein Leder gar, d. h. vollständig gegerbt sei, betrachtet man meistens die Schnittfläche, welche bei garem Leder gleichmässig in der ganzen Masse sein muss und keine dunklen Streifen an den Seiten, noch in der Mitte haben darf. Ungares Leder hat eine Schnittfläche von ungleichmässigem Aussehen; an der Seite wie in der Mitte sind dunkle Streifen vorhanden.

Bei lohgarem Leder hat man zur Unterscheidung von garem und ungarem Leder das Verhalten zu kochendem Wasser benutzt. Wird ein dünn geschnittenes Stück ungares Leder mit Wasser zum Kochen erhitzt, so bläht es sich bedeutend auf, wird durchscheinend und zähe wie eine

Speckhaut; nur die Stellen, welche durchgegerbt sind, erscheinen undurchsichtig und kaffeebraun. Beim Reiben zwischen den Fingern ist ein solches Leder weich und kleberig. Die von ungarem Leder erhaltene Abkochung ist gewöhnlich schon während des Erkaltens trübe, gelb bis hellbraun gefärbt und hinterlässt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit etwas Gelatine. Dünn geschnittene Streifen von garem Leder schrumpfen beim Kochen mit Wasser stark ein, werden undurchsichtig und kaffeebraun von Farbe und erweisen sich nach dem Erkalten beim Reiben zwischen den Fingern bröcklich. Der vom garen Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt, nachdem derselbe bis zur Syrupdicke eingedampft ist, beim Erkalten kein Gelatiniren.

7) Nachweisung von Beschwerungsmitteln im Leder. In der neueren Zeit wird nicht selten, um ein höheres Gewicht zu erzielen, bei fertig gegerbtem Ober- oder Sohlleder nicht nur Chlorbaryum, Chloraluminium oder Traubenzucker in concentrirter wässeriger Lösung auf der Aasseite aufgetragen, sondern manchmal auch das ganze Leder mit einer solchen Lösung durchtränkt. Die Nachweisung dieser Fälschungsmittel in dem Leder, von denen die beiden ersteren als die unschuldigsten bezeichnet werden müssen, ist nicht sehr schwer. Das Leder wird zu diesem Zwecke einige Stunden mit lauwarmem Wasser digerirt; ein Theil der erhaltenen wässerigen Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und darauf mit Silbernitrat auf Chlor geprüft; ein anderer Theil wird mit Schwefelsäure auf Baryum untersucht; auf Aluminiumsalze reagirt man mit Ammonhydroxyd. Entstehen nur geringe Trübungen bei diesen Reactionen, so liegt keine Fälschung vor. — Die Nachweisung des Traubenzuckers ist schwieriger, da der in Lösung gegangene Gerbstoff, beispielsweise das Tannin, bei der Spaltung Traubenzucker liefert, worauf Rücksicht genommen werden muss. Man digerirt, wie vorher erwähnt, das Leder eine Zeitlang mit lauwarmem Wasser, giebt, um alle in Lösung befindliche Gerbsäure auszufällen, etwas Kupferacetat vorsichtig hinzu, filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht, setzt Fehling'sche Kupferlösung hinzu und kocht etwa 12 bis 15 Minuten. Eine starke Ausscheidung von Kupferoxydul lässt auf eine Beschwerung des Leders mit Traubenzucker schliessen.

c) *Physikalische Prüfungsmethoden des Leders.* Will man nur die Güte des Leders prüfen, so können nachfolgende Prüfungsweisen directen Aufschluss geben.

1) Volumveränderung und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Da Widerstandsfähigkeit gegen Wasser wohl zu den vornehmsten Eigenschaften des Leders gehört, so wird man ein solches, welches Wasser langsamer und in geringerer Qualität aufsaugt, als das bessere ansehen müssen. Die nachfolgende Tabelle ist ohne weitere Erklärung verständlich.

	Lohgares Leder									
	Sohlleder A				Sohlleder B				Kalbleder C	
	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.
Bei Beginn	2,43	—	3,45	—	2,40	—	4,25	—	1,5	—
nach 35 Min.	3,03	24,7	4,25	23,2	3,50	45,8	4,75	11,8	2,3	53,3
„ 16 St.	3,33	37	4,60	33,3	3,30	37,5	4,6	8,2	2,5	66,6
„ 4 Tagen	3,33	37	4,60	33,3	3,60	50,0	4,70	10,5	2,56	70,7

	Heinzerling'sches mineralgares Leder					
	Sohlleder E				Kalbleder F	
	Gewicht g	Zunahme in Proc.	Dicke mm	Zunahme in Proc.	Gewicht g	Zunahme in Proc.
Bei Beginn	2,66	—	4,75	—	1,50	—
nach 35 Min.	2,66	0	4,75	0	1,50	0
„ 16 St.	2,83	6,4	5,00	5,3	1,66	10,6
„ 4 Tagen	3,21	20,7	5,20	9,5	2,30	53,3

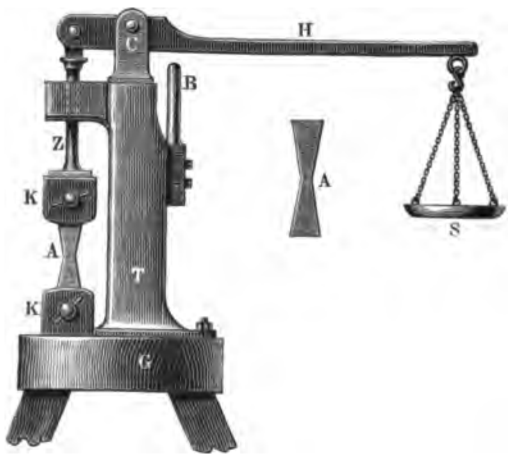
Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass das lohgare Sohlleder am leichtesten Wasser aufnimmt, und zwar, dass das Heinzerling'sche anfangs keine Gewichtszunahme, nach 16 Stunden eine solche von $6^1/_2$ Proc. und selbst nach 4 Tagen nur eine solche von 20 Proc. erfährt. Das zu diesen Versuchen verwendete lohgare Leder war ziemlich stark ausgelaugt, so dass das Wasser dunkel gefärbt wurde und die Probe A nach 16 Stunden an Gewicht nicht mehr zunahm, B vom ersten bis zweiten Tage sogar wieder etwas abnahm. Beim Biegen des Leders trat beim lohgaren das Wasser schon nach 36 Minuten in Perlen hervor, während sich beim mineralgaren selbst nach 4 Tagen nichts zeigte, nur beim Oberleder traten schliesslich Wassertropfen aus.

2) Prüfung der Festigkeit des Leders. Dieselbe kann nach zwei Richtungen vorgenommen werden; man kann die Festigkeit bestimmen, welche dem Zerreissen entgegenwirkt und jene, welche dem Zerbrechen Widerstand leistet. Die Widerstandsfähigkeit gegen das Zerreissen kommt besonders bei Ledersorten in Betracht, welche zu Treib- oder Tragriemen verwendet werden sollen, während die Widerstands-

fähigkeit gegen Zerbrechen bei öfterem Biegen an derselben Stelle, namentlich bei Leder, welches als Sohlen- oder Oberleder zu Schuhwerk verarbeitet werden soll, in die Wagschale fällt.

a) Um den Widerstand gegen das Zerreissen zu bestimmen, sind besondere Apparate construirt worden. Wir wollen hier kurz den Wiener'schen Apparat (Fig. 110) beschreiben.

Fig. 110.



Die zu prüfenden Lederproben werden am besten mittelst eines Ausschlageisens aus einer bestimmten Stelle der Haut geschlagen. Man giebt ihnen entweder die Form von *A* (Fig. 110) oder wenn man, was oft sehr wichtig ist, gleichzeitig Dehnung und bleibende Elasticität bestimmen will, die Form von Fig. 111. Bei vergleichenden Prüfungen muss man darauf achten, dass die Dicke der Proben die gleiche sei. Man spannt das Lederstück *A* in die Klammer *K* und *K'*. Die Klammer *K* ist durch die Zugstange *Z*, welche durch eine entsprechende Oeffnung des Trägers *T* geht, mit dem Hebel *H* verbunden. Der lange Hebelarm, an dem die Wagschale hängt, verhält sich zu den kürzeren wie 100 zu 1. Im unbelasteten Zustande sind beide Hebelarme im Gleichgewicht. Der ganze Apparat ist auf einem starken Holzgestell befestigt. Die an *T* angeschraubte Stütze *B* verhindert das Umschlagen der Hebel im Momente des Zerreissens von *A*. Man belastet die Wagschale *S*, bis das Leder reisst. Je stärker sich das Leder dehnt, bevor es reisst, und je grösser das zum Zerreissen nothwendige Gewicht ist, desto bedeutender ist seine Festigkeit. Die aufgelegten Gewichte geben nach Multiplication mit 100 die Kraft an, welche zum Zerreissen nothwendig.

Fig. 111.



b) Um den Widerstand des Leders gegen Zerbrechen zu bestimmen, sind noch keine besonderen Apparate construirt worden; wohl aus dem Grunde, weil die Aufgabe keine leichte ist. Erfahrene Techniker brachten an dem Rande eines Schwungrades verschiedene Lederstücke in der Weise an, dass solche bei jeder Umdrehung desselben hin- und her gebogen wurden, und beobachteten nun das Verhalten der einzelnen Stücke bis zum Zeitpunkt des Zerbrechens unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Umdrehungsgeschwindigkeit und zogen daraus ihre Schlüsse.

2) Kautschuk und Guttapercha.

Uebersicht. Specielle Untersuchungsmethoden für die Werthbestimmung der in der Kautschuk- und Guttaperchafabrikation verwendeten Stoffe wie der erzeugten Producte sind bis jetzt in der chemisch-technischen Literatur nicht beschrieben worden. Wenn Referent es unternimmt, auf Grund einzelner eigener Erfahrungen Untersuchungsmethoden in Vorschlag zu bringen, so hofft derselbe, dass diese Methoden, insofern sie noch lückenhaft sind, bald durch die Praxis ergänzt werden.

In der Kautschuk- und Guttaperchaindustrie hält man sich beim Einkauf der Rohmaterialien und fertigen Producte noch immer an das Aussehen der Waaren oder stützt sich mehr oder weniger auf die Reellität des Verkäufers. — Wie trügerisch sich diese beiden Maassstäbe bei der sachlichen Beurtheilung erweisen, braucht nicht näher ausgeführt zu werden. Man hat deshalb auch in der letzten Zeit angefangen, durch Bestimmung des specifischen Gewichts der fertigen Kautschukwaaren wenigstens einen sicheren Anhaltspunkt in Bezug auf die Güte zu gewinnen. Wenn diese Werthbestimmung für sich allein auch noch sehr unvollkommen bezeichnet werden muss, so bietet sie dennoch leicht zu gewinnende Anhaltspunkte, um die Beschaffenheit annähernd beurtheilen zu können. Die Aufgabe der chemischen Technologie wird darin bestehen, solche Werthbestimmungsmethoden aufzufinden, die bei leichter und rascher Ausführung eine genaue Beurtheilung gestatten.

Um diesen Untersuchungen von vornherein einen praktischen Werth zu verleihen und Differenzen zu vermeiden, ist es von besonderer Wichtigkeit, dass sich die Fachgenossen über eine bestimmte Methode einigen, welche alsdann als Norm anzuerkennen ist.

Rohstoff. Rohkautschuk und **Rohguttapercha**. *Uebersicht.* Der Rohkautschuk kommt mit einem wechselnden Wassergehalt und verunreinigt mit Steinen, Erde und anderen Beimischungen, die entweder in betrügerischer Absicht zugesetzt, oder bei der Gewinnung zufällig hinein gekommen sind, im Handel vor. Meistens erkennt man diese mechanisch beigemischten Verunreinigungen beim Zerschneiden der einzelnen Stücke. Die Guttapercha ist, wie wir weiter unten sehen werden, nicht selten mit anderen Gummiharzen verfälscht.

Die chemisch-technische Werthbestimmung des Kautschuks kann sich nur auf die Bestimmung des Wassergehaltes, der mechanisch beigemischten Substanzen und des Aschengehaltes erstrecken, während bei der Guttapercha meist diesen Untersuchungen eine Prüfung auf beigemischte Harze folgen muss.

Die grösste Schwierigkeit bei der Untersuchung ist die Erlangung einer richtigen Durchschnittsprobe. Wie eine solche am zweck-

mässigsten zu nehmen ist, muss dem Ermessen des Analytikers anheim gegeben werden.

Durch Abschneiden verschiedener Stücke von Kautschuk oder Guttapercha vom äusseren und inneren Theile der Waare oder durch Auswalzen der Stücke und Probeentnahme an verschiedenen Stellen der Platten dürfte sich ein annähernd richtiges Durchschnittsmuster erlangen lassen.

Wasserbestimmung. Kautschuk und Guttapercha halten das in ihren Poren eingeschlossene Wasser mit Hartnäckigkeit zurück, aus welchem Grunde ein blosses Trocknen bei 100 bis 105° C. nicht genügt, um das Wasser daraus zu entfernen.

Am zweckmässigsten walzt man die zu untersuchende Probe auf einer kalten Walze zu einer dünnen Platte aus. Ungefähr 10 g derselben werden in einem Luftbade auf einem Uhrglase bei 110 bis 112° C. so lange getrocknet, bis sich eine Gewichtsabnahme nicht mehr nachweisen lässt.

Mechanische Verunreinigungen. Die dem Kautschuk oder der Guttapercha beigemischten Verunreinigungen sind entweder organische oder anorganische Stoffe. Ihre Beschaffenheit ergiebt sich meistens schon beim Zerschneiden und der Besichtigung der Stücke. Sind die Beimischungen so grober Natur, wie sie bei manchen afrikanischen Sorten vorkommen (in denen zuweilen Steine und Holzstückchen eingeschlossen sind), so muss natürlich von der analytischen Bestimmung solcher Verunreinigungen Abstand genommen werden; in solchen Fällen bleibt die Entscheidung der Werthbestimmung der praktischen Beurtheilung überlassen. — Sind dagegen die mechanischen Beimischungen als Sand u. s. w. in der Kautschuk- oder Guttaperchamasse mehr oder weniger gleichmässig vertheilt, so kann eine analytische Bestimmung durch Einäscherung einer abgewogenen Menge in einem Platintiegel vorgenommen werden. Um die Asche möglichst frei von Kohle zu erhalten, setzt man vorsichtig kleine Mengen von Ammonnitrat hinzu.

Die organischen nebst anorganischen Stoffe können durch Auflösung einer gewogenen Menge (etwa 10 g) Kautschuk bei gelinder Wärme in Terpentinöl bestimmt werden. Der nach längerem Digeriren unlöslich bleibende Rückstand wird mit Terpentinöl öfters gewaschen, und letzteres durch Uebergiessen mit Chloroform oder Aether entfernt. Der erhaltene Rückstand wird bei mässiger Wärme getrocknet und gewogen. Durch Einäscherung und Glühen desselben erfährt man den Gehalt an anorganischen Bestandtheilen.

Um Guttapercha von Beimischungen zu trennen, empfiehlt es sich, statt Terpentinöl Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu verwenden. Der Nachweis fremder Pflanzenharze[1]), welche namentlich von den Chinesen der Guttapercha zugesetzt werden, ist sehr schwierig. Nach Adriani, welcher eine mit Getah gefälschte Guttapercha untersuchte,

[1]) Vornehmlich wird hierzu der eingetrocknete Saft eines Baumes (Getah Malabeoga) verwendet, welcher von Palembong importirt wird.

hat dieselbe eine losere Structur, eine mehr graue Farbe und einen anderen Geruch als die echte Guttapercha.

Die Getah selbst wird in warmem Wasser weich und kleberig; mit kochendem Wasser giebt sie eine neutral reagirende Emulsion, welche durch Weingeist coagulirt wird. Beim Kochen mit Weingeist wird sie kleberig, wobei der Weingeist eine weisse, wachs- und harzartige Masse auszieht. — Beim Lösen in Chloroform bleibt ein Rückstand, der aber wahrscheinlich aus Russ besteht. Bei 170° schmilzt die Getah, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. Eine Trennungsmethode der Getah von der Guttapercha ist bis jetzt nicht bekannt, man muss sich daher bei Beurtheilung der Guttapercha auf das äussere Aussehen und die physikalischen Eigenschaften derselben beschränken.

Hülfsrohstoffe. Die als Zusätze zum Kautschuk verwendeten Beimischungen, Vulcanisations- und Lösungsmittel werden nur selten vor der Verwendung einer chemischen Prüfung unterworfen. Wir wollen die Prüfung einiger der wichtigeren und häufig verwendeten Materialien kurz besprechen.

a) *Schwefel.* Der Schwefel, das in der Gummi- und Guttaperchawaarenfabrikation am meisten verwendete Vulcanisationsmittel, wird auf folgende Beimischungen und Verunreinigungen geprüft: 1) Organische, bituminöse Stoffe; 2) Wasser; 3) Asche; 4) Arsen. — Enthält der Schwefel organische, bituminöse Stoffe, so bleibt beim Erhitzen in einer Probirröhre ein kohliger Rückstand. Wasser, welches oft in betrügerischer Absicht zugesetzt wird, kann durch ein einstündiges Trocknen bei 100° C. bestimmt werden. Feuchter Schwefel verursacht beim Vulcanisiren ein Blasigwerden der Gummiwaaren, falls die Masse nicht vorher zwischen zwei heissen Walzen getrocknet wird. Asche und Beimischungen anderer Substanzen, Schwerspath u. s. w. lassen sich durch Verbrennen in einem Porcellantiegel nachweisen. Arsen, welches meistens in Form von Arsensulfid vorhanden ist, kann folgendermaassen nachgewiesen werden: Man digerirt die Schwefelblumen mit Ammoniak oder Ammoncarbonat, filtrirt und versetzt das Fitrat mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction. Das Arsen scheidet sich dann als gelbes Schwefelarsen aus, welches jedoch noch einer weiteren Prüfung nach einer der bekannten Reactionen unterworfen werden muss.

Kommt das Arsen, wie es häufig der Fall ist, als Arsenigsäure im Schwefel vor, so muss zu der Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff hinzugefügt werden, um nach dem Ansäuern mit Salzsäure den gelben Niederschlag von As_2S_3 zu erhalten. Schwefel, der stark arsenhaltig ist, sollte in der Kautschukindustrie nicht verwendet werden.

b) *Zinkoxyd.* Zinkoxyd, welches hauptsächlich zum Färben der Kautschukwaaren Verwendung findet, ist auf einen etwaigen Gehalt an Baryum- bezw. Calciumsulfat, sowie an Bleiweiss zu prüfen.

c) *Schwefelantimon* (Antimonzinnober), *Ultramarin*, *Zinnober*, die ebenfalls als Färbe- und als Vulcanisationsmittel Verwendung finden, werden keiner Prüfung unterworfen.

d) *Schwefelkohlenstoff*, welcher als Lösungsmittel anstatt Schwefelchlorür bei der Herstellung von Patentgummiwaaren verwendet wird, darf nicht zu viel freien Schwefel gelöst enthalten. Er muss farblos, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und ohne Rückstand flüchtig sein und darf keine Reaction mit Ammoncarbonat oder Bleizuckerlösung geben.

e) *Schwefelchlorür*, welches zum Vulcanisiren verwendet wird, darf nicht zu viel freien Schwefel gelöst enthalten.

f) *Benzin*, welches an Stelle des Schwefelkohlenstoffs beim Vulcanisiren und zum Lösen des Kautschuks verwendet wird, darf keine hochsiedenden Producte enthalten, da sich diese beim Trocknen oft nicht vollständig verflüchtigen und dadurch zum Blasigwerden Veranlassung geben, wenn gummirte, mit solchem Benzin hergestellte Leinwand als Einlage für Schläuche oder Platten dient. Von der Flüchtigkeit des Benzins kann man sich durch Destillation einer kleinen Menge im Wasserbade überzeugen.

Erzeugniss. Kautschuk- und Guttaperchawaaren. *Uebersicht.* Die Untersuchung der fertigen Kautschukwaaren beschränkt sich meistens auf die Bestimmung des specifischen Gewichts. Höchst selten wird eine vollständige Analyse ausgeführt. — Bei Beurtheilung des Werthes einer Kautschuksorte nach dem specifischen Gewichte geht man von der nicht ganz richtigen Voraussetzung aus, dass, je geringer das specifische Gewicht ist, desto weniger Beimischungen dem Fabrikat zugesetzt seien. Mischungen von Kautschuk mit 8 bis 10 Proc. Schwefel haben ein etwas geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Durch Zusatz von mineralischen Substanzen wird das specifische Gewicht erhöht [1]).

Durch die Bestimmung des specifischen Gewichts ist also nur ein Mittel an die Hand gegeben, um annähernd die Menge der mineralischen Beimischungen zu bestimmen, jedoch gestattet diese Untersuchungsmethode keinen Schluss darauf, ob die Güte des Kautschuks nicht durch Zusatz von solchen Beimischungen verschlechtert worden ist, die ein specifisches Gewicht von 1,0 oder weniger als 1,0 haben oder die beim Mischen mit Kautschuk oder Vulcanisiren ihr Volumen vergrössern.

Als solche Beimischungen sind eingedicktes Leinöl, Paraffin und andere aus Fetten u. s. w. hergestellte Ersatzstoffe, sowie alte Kautschuk-

---

[1]) Wir machen noch auf die von James Syme beobachtete Thatsache aufmerksam, dass das Paragummi beim Vulcanisiren ein geringeres specifisches Gewicht bekommt und sein Volumen zunimmt, während bei anderen Sorten, namentlich solchen, die viel mineralische Beimischungen enthalten, das specifische Gewicht zu- und das Volumen abnimmt.

abfälle zu bezeichnen, welche, wie schon oben erwähnt, in neuerer Zeit in erheblichem Maasse bei der Kautschukfabrikation verwendet werden. Wenn schon die qualitative Nachweisung dieser Stoffe in den Kautschuk- und Guttaperchawaaren nur mit ausserordentlicher Schwierigkeit auszuführen ist, so stösst die quantitative Bestimmung derselben auf fast unüberwindliche Hindernisse.

Nach Ansicht des Referenten genügt zur Beurtheilung der Güte eines Kautschukfabrikates die Feststellung folgender Punkte:

1) Specifisches Gewicht. 2) Aschenrückstand (Untersuchung der Asche auf ihre Bestandtheile). 3) Verhalten des Kautschuks gegen concentrirte Alkalien und gegen Lösungsmittel. 4) Mechanische Prüfung des Kautschuks auf das Zerreissungsvermögen.

1) *Specifisches Gewicht.* Die Bestimmung desselben geschieht mit Hülfe des Pyknometers in der Weise, dass man zuerst das Pyknometer leer, dann mit Wasser gefüllt wägt; darauf giesst man einen Theil desselben ab und bringt die gewogene, in kleine Stückchen zerschnittene Kautschukprobe hinein. Darauf füllt man das Fläschchen wiederum bis zur Marke auf und wägt. Aus der Zunahme oder Abnahme des Gewichtes der erstgewogenen Wassermenge gegenüber lässt sich das specifische Gewicht berechnen.

Eines anderen, zwar nicht so genaue Resultate liefernden, doch wegen der raschen und leichten Ausführbarkeit für den technischen Betrieb sehr geeigneten Verfahrens bedient sich Referent. Seine Methode besteht darin, dass das Gewicht des Kautschuks mit dem bekannten specifischen Gewicht einer Reihe verschieden schwerer Flüssigkeiten verglichen wird. Als letztere sind Auflösungen von Calciumchlorid in Wasser gewählt worden und zwar ist folgende Scala sehr passend gefunden:

				Spec. Gew.
Cylinder	I	enthält	reines Wasser . . .	1,000
„	II	„	Calciumchloridlösung .	1,025
„	III	„	„	1,050
„	IV	„	„	1,075
„	V	„	„	1,100
„	VI	„	„	1,125
„	VII	„	„	1,150
„	VIII	„	„	1,175
„	IX	„	„	1,200

und so fort bis zum spec. Gew. 1,400. Ein höheres specifisches Gewicht als 1,400 lässt sich mit $CaCl_2$-Lösung nicht herstellen; hat man daher specifisch schwerere Kautschuksorten zur Untersuchung, so muss man sich anderer Flüssigkeiten, welche auf die Kautschukmasse ohne Einwirkung sind und deren specifische Schwere bekannt ist, bedienen. Die Ausführung der Bestimmung geschieht so, dass man die Kautschukstückchen in die verschiedenen Cylinder bringt und beobachtet, in

welcher Flüssigkeit sie nach einiger Zeit, wenn die an der Oberfläche haftenden Luftblasen entfernt sind, schwimmen, ohne unterzusinken oder obenauf zu schwimmen. Das specifische Gewicht des Kautschuks ist dann dem dieser Flüssigkeit gleich.

2) *Asche und deren Bestandtheile.* Um die mineralischen Beimischungen des Kautschuks zu bestimmen, äschert man 3 bis 4 g in einer Platinschale ein. Vorsichtiger Zusatz kleiner Mengen Ammonnitrat beschleunigt die Oxydation.

Der in dem Kautschuk enthaltene Schwefel wird bei der Einäscherung zum grössten Theil verflüchtigt und zu Schwefligsäure verbrannt; ein kleiner Theil kann als Metallsulfid in der Asche wiedergefunden werden.

Die erhaltene Asche wird gewogen und nach dem gewöhnlichen analytischen Gang auf ihre näheren Bestandtheile qualitativ untersucht. Eine quantitative Bestimmung der in der Asche vorkommenden Verbindungen wird in bekannter Weise vorgenommen. Meistens bestehen die mineralischen Beimischungen aus Zinkoxyd, Talk, Schwerspath, Kreide, Eisenoxyd.

3) *Schwefel.* Eine genaue Bestimmung des Schwefels in dem vulcanisirten Kautschuk ist eine ausserordentlich schwierige Aufgabe der analytischen Chemie, und zwar deshalb, weil derselbe sich in Form von Sulfiden und Sulfaten und als freier Schwefel in dem Kautschuk vorfindet. Nach Ansichten des Referenten verfährt man dabei am zweckmässigsten in folgender Weise: 1 bis 1,5 g fein zerkleinerter Kautschuk werden mit der sechsfachen Menge Salpeter und der sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonat gemischt, in einem Porcellantiegel vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Der in dem Kautschuk enthaltene Schwefel wird dabei oxydirt und geht in Schwefelsäure (Natrium- oder Kaliumsulfat) über. Findet man, dass nach 10 Minuten langem Schmelzen die Masse noch schwarz und unoxydirt erscheint, so fügt man in kleinen Quantitäten neue Mengen Salpeter hinzu. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Baryumchlorid in bekannter Weise gefällt. — Waren Sulfate, wie Gyps oder Schwerspath nicht zugegen, so kann aus der gefundenen Menge Baryumsulfat der Schwefelgehalt berechnet werden. Sind dagegen Sulfate in der Asche enthalten, so müssen diese besonders bestimmt und muss ihre Menge in Abzug gebracht werden.

Zur Bestimmung der in der Asche enthaltenen Sulfide und Sulfate verfährt man am besten in folgender Weise:

5 bis 10 g fein zerschnittenes reines Kautschuk werden in der acht- bis zehnfachen Menge wasserfreien Terpentinöls oder schwefelfreien Kautschuköls sechs bis acht Tage lang bei 60 bis 70° C. digerirt, bis sich das Kautschuk vollständig gelöst hat; dann wird die Lösung durch Filtration von dem unlöslichen Rückstand getrennt, letzterer mehrmals mit Terpentinöl und schliesslich mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung

etwaigen mechanisch ausgeschiedenen Schwefels gewaschen. Der Rückstand enthält alle mineralischen und etwa nicht löslichen organischen Beimischungen; die vorhandenen Sulfide und Sulfate werden durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und Salpeter in Alkalisulfate übergeführt, worauf die Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt werden kann.

Eine Trennung der Sulfide von den Sulfaten wird in bekannter Weise ausgeführt.

Der durch Auflösen mit Terpentinöl erhaltene Rückstand kann auf organische und anorganische Stoffe, z. B. Stärke, gemahlenen Kork, Lederabfälle u. s. w. qualitativ, erforderlichenfalls auch quantitativ geprüft werden.

Antimonsulfid, welches, wie bereits früher erwähnt, häufig zum Vulcanisiren und Färben der Kautschukwaaren verwendet wird, bleibt beim Einäschern des Kautschuks als schwarzes Sulfid zurück und kann dann nach Auflösen in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff bestimmt werden.

Ammoniaksalze, welche zuweilen dem Kautschuk, besonders bei der Herstellung von porösen schwammartigen Gegenständen zugesetzt werden, können bei diesem Gang der Untersuchung leicht übersehen werden, da sie sich beim Einäschern verflüchtigen. Ihre Anwesenheit weist man am besten durch Kochen einer kleinen Menge des fein zerkleinerten Kautschuks mit Natriumhydroxydlösung nach. Die Bestimmung des Ammoniaks hat nach der Varrentrapp-Will'schen Methode zu erfolgen.

4) *Verhalten des Kautschuks gegen Alkalien und Lösungsmittel.* Von Wichtigkeit für die Beurtheilung der Güte des Kautschuks und der Guttapercha ist das Verhalten derselben gegen concentrirte Lösungen von Alkalien und gegen Lösungsmittel. Enthält das Kautschuk oder die Guttapercha als Beimischungen Fette, Harze, Paraffin u. s. w., die nahezu ein gleiches specifisches Gewicht wie Kautschuk und Guttapercha haben und sich deshalb durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des Kautschuks nicht nachweisen lassen, so gelingt es (sobald die Fette oder Harze in erheblichem Maasse zugesetzt sind), dieselben qualitativ nachzuweisen, wenn man das fein zerkleinerte Kautschuk einige Stunden lang bei 60 bis 70° C. mit Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff, dem 5 Proc. Weingeist zugesetzt worden sind, digerirt. Die bei der Vulcanisation nicht veränderten Fette, Harze und Paraffin sind leichter löslich als Kautschuk; sie gehen deshalb theilweise in Lösung und hinterbleiben beim Verdampfen des Lösungsmittels vermischt mit einer kleinen Menge gelösten Kautschuks oder Guttapercha. Behandelt man den durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnenen Rückstand mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, so werden Fette und Harze in lösliche Seifen übergeführt und können auf diese Weise von dem Kautschuk und dem Paraffin (welche sich nicht verseifen)

getrennt werden. — Die nähere Unterscheidung der Fette ist schwieriger und hat auch in dem vorliegenden Falle kein Interesse.

Paraffin und andere Kohlenwasserstoffe können von dem Kautschuk oder der Guttapercha in dem zuerst erhaltenen Abdampfungsrückstand durch ihre grössere Löslichkeit in Benzin und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

5) *Mechanische Prüfung auf das Zerreissungsvermögen* u. s. w. Für manche Kautschuk- und Guttaperchawaaren, namentlich für Riemen, ist die Bestimmung des Widerstandes gegen das Zerreissen und das Zerbrechen von Wichtigkeit für die Beurtheilung der Güte. Specielle Apparate sind für diese Prüfung noch nicht construirt worden. Vielleicht lässt sich dasselbe in der Weise erreichen, dass man am Rade eines Schwungrades verschiedene Kautschuk- oder Guttaperchastücke so anbringt, dass solche bei jeder Umdrehung desselben hin- und hergebogen werden. Beobachtet man dann das Verhalten der einzelnen Stücke bis zum Zeitpunkte des Zerbrechens unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Schwungrades, so kann man daraus Schlüsse auf den Widerstand gegen das Zerbrechen ziehen.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss bei dieser Prüfungsmethode berücksichtigt werden, dass die zu prüfenden Stücke so an das Schwungrad befestigt werden, dass der Biegungswinkel gleich ist.

Die Prüfung auf die Festigkeit beim Zerreissen giebt in vielen Fällen einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte der Waaren. In modificirter Gestalt werden sich hierzu solche Apparate verwenden lassen, wie sie bei der Prüfung des Leders (S. 630) beschrieben worden sind.

Zur Beurtheilung der Gare, d. h. der richtigen Vulcanisation des Kautschuks kann nach Ansicht des Referenten der Grad der Deformation, welche das Kautschukstück durch Zusammenpressen oder Dehnen nach Wiederaufhebung des Druckes oder der Belastung erhält, dienen. Diese Methode ist namentlich für solche Gegenstände wichtig, welche heftigen Druck (Federn für Eisenbahnwaggons) auszuhalten haben. Gut vulcanisirtes Kautschuk erfährt zwar beim Zusammenpressen eine Compression, geht aber bei Aufhebung des Druckes ohne merkliche Abweichung auf sein früheres Volumen zurück.

Nach Dietzel[1]) und Boileau[2]) verträgt das vulcanisirte Kautschuk einen Druck von 14 kg per Quadratcentimeter ohne eine Veränderung zu erleiden. Bei Steigerung des Druckes auf 18 kg per Quadratcentimeter entsteht jedoch eine bleibende Veränderung in der Form.

---

[1]) Polytechn. Centralblatt 1857, S. 689.
[2]) Dingler's polyt. Journ. **141**, 285.

XXIII.

Leim.

Uebersicht. Der Leim wird je nach dem zu seiner Fabrikation angewendeten Rohmaterial in zwei Sorten eingetheilt: Lederleim und Knochenleim. Obgleich nämlich das aus beiden Rohstoffen herzustellende möglichst reine Product: Gelatine, das nämliche ist, chemisch also auch der Leim, welchen man aus beiden Rohstoffen gewinnt, der gleiche sein müsste, so sind doch die Verunreinigungen, welche eben bewirken, dass das Product nicht Gelatine, sondern Leim ist, je nach Anwendung des einen oder des anderen Rohmaterials verschieden.

Die Untersuchung des Rohmaterials ist bei Anwendung von Knochen oder Leimleder die gleiche: es wird auf den Grad von mechanisch anhängenden Verunreinigungen geprüft. Im Betriebe, der in seinem ersten Theile wesentlich in einem oftmals wiederholten Waschen des Leimguts besteht, wird geprüft, wie weit es gelungen ist, Verunreinigungen und diejenigen Chemikalien, welche zur Vorbereitung des Leimguts zum Versieden gedient haben, zu entfernen.

Das fertige Product endlich wird auf seinen Wassergehalt, auf seine Verunreinigungen, und namentlich auf seine Klebekraft geprüft.

Rohstoff. Uebersicht. Als Rohstoffe für die Leimfabrikation dienen entweder Hautstücke, Sehnen, Gerbereiabfälle (Leimleder) — auch weissgares (mit Alaun gegerbtes) Leder wird verwendet — oder Knochen.

I. Rohstoffe zur Lederleimfabrikation. *Uebersicht.* Am häufigsten kommen im Handel getrocknete Abfälle der Gerbereien vor: Leimleder. Die Prüfung zerfällt in 1) die Feststellung bezw. Sichtung der Waare selbst, ob Kalb-, Rind-, Schaf- oder Rossleder — es kann diese Prüfung nur empirisch vorgenommen werden, und muss der Fabrikant durch Erfahrung befähigt sein, die vorliegenden Hautabschnitzel auf ihren Ursprung zu erkennen —; 2) in die Feststellung

der Menge der dem Leimleder anhaftenden Verunreinigungen, einschliesslich des Wassergehaltes. Der ermittelte Gehalt des Leimleders an reinem Leder bildet einen Anhaltspunkt zur Werthbestimmung der Waare, indem man annimmt, dass, je nachdem Kalb-, Rind-, Schaf- oder Rossleder verwendet wird, je 100 kg reinen trockenen Leders 40 bis 30 kg trocknen Leim liefern. Aber nicht nur nach der Reinheit und Ergiebigkeit des Materials richtet sich der Preis, sondern auch nach dem Ursprung desselben, indem die Haut von Kälbern und jungen Schafen einen helleren, besser bezahlten Leim giebt als die von ausgewachsenen Thieren gleicher Art, während Rosshäute durch einen ihnen eigenthümlichen, kaum zu entfernenden braunen Farbstoff dem zu gewinnenden Leim eine dunkle Farbe verleihen.

Bestimmung der Verunreinigung und des Wassergehaltes. Zu diesem Zwecke wird von dem zu untersuchenden „Gut" eine möglichst genaue Durchschnittsprobe aus mehreren Ballen genommen, die Probe gewogen, in Wasser eingeweicht, oftmals auch mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von Kalk ausgewaschen (natürlich muss die Säure auch wieder ausgewaschen werden), auf Netzen ausgebreitet und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch, d. h. bei starkem Luftzuge getrocknet und wieder gewogen. (Der Kalk bildet die Hauptmenge der hier vorkommenden Verunreinigungen, da das Leimleder von Seiten des Gerbers vor dem Trocknen zum Schutz gegen Fäulniss mit Kalkmilch durchgerührt zu werden pflegt.)

In gleicher Weise wie Gerbereiabfälle werden die übrigen Rohmaterialien auf ihre Reinheit geprüft; auch bei ihnen ist es wesentlich festzustellen, welcher Thiergattung sie entstammen.

II. Knochen. Diese werden theils frisch (technische Bezeichnung „grün"), theils getrocknet verarbeitet. Zweckmässig werden auch sie auf die ihnen anhaftenden Verunreinigungen geprüft, indem man den durch Waschen verursachten Gewichtsverlust einer bestimmten Menge feststellt.

Betrieb. I. Lederleimfabrikation. Bei dieser wird das Rohmaterial durch öfter wiederholtes Bringen in verdünnte Kalkmilch (Einäschern) zum Versieden vorbereitet. Das Einäschern hat den Zweck, die Hautstücken aufquellen zu machen, anhaftende Fleischtheile zu zerstören, das anhaftende Fett zu verseifen. Dem Einäschern folgt das Auswaschen des Leimguts. Je sorgfältiger dies vorgenommen wird, desto besser sowohl in Aussehen wie in Klebekraft ist der zu gewinnende Leim; es ist daher vom Fabrikanten das Auswaschen auf das Sorgfältigste zu überwachen. Die Prüfung geschieht, indem man das aus den Waschmaschinen abfliessende Waschwasser auf seine Alkalinität mit Lackmuspapier untersucht. Um die letzten Spuren von Kalk zu ent-

fernen, bringt man wohl auch das ausgewaschene Leimleder in sehr verdünnte (einhalbprocentige) Schwefel- oder Salzsäure, wäscht dann aufs Neue mit Wasser aus, und prüft das abfliessende Waschwasser auf seinen Säuregehalt.

Beim Versieden des Leimguts, sei es in offenen Kesseln, sei es in geschlossenen Gefässen, finden chemische Prüfungen nicht statt. Man folgt der fortschreitenden Leimbildung, indem man kleine Gefässe mit der dem Kochkessel entnommenen Lösung füllt, und dieselbe möglichst rasch — durch Einsenken in kaltes Wasser — abkühlt. Je nach der Festigkeit der so gewonnenen Gallerte lässt man die Leimlösung entweder behufs Verstärkung weiter sieden, oder entfernt sie aus dem Kessel zur Abkühlung.

II. Knochenleimfabrikation. Bei dieser unterscheidet man zwei Verfahren der Leimgewinnung: Das Säuren der Knochen und das Dämpfen derselben. Beiden Methoden geht das Entfetten der Knochen voran, welches entweder durch blosses Kochen mit Wasser oder nach neuerer Methode durch Lösen des Fettes in Benzin in geschlossenen Gefässen bewirkt wird. Die von den Knochen abgelassene Flüssigkeit (Lösung des Fettes in Benzin) wird der Destillation unterworfen, welche als Rückstand das Knochenfett ergiebt. In chemisch-analytischer Beziehung bietet die Entfettung der Knochen zu keiner Bemerkung Veranlassung.

Säureverfahren. Bei diesem werden die Knochen, nachdem sie auf geeignete Weise in Stücke gebrochen und entfettet sind, in Bottichen, die, in bekannter Art zu Systemen vereinigt, über einander stehen, um ein Ueberleiten der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit von einem in den anderen zu gestatten, mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dieses Säuren hat den Zweck, das in den Knochen neben der leimgebenden Substanz vorhandene Calciumphosphat zu zersetzen und in zwei lösliche Körper überzuführen: Calciumchlorid und -Superphosphat. Die Aufgabe des Chemikers ist es, bei der Controle des Betriebes festzustellen, ob das Calciumphosphat völlig gelöst ist. Zu diesem Behuf wird ein Knochenstück aus dem letzten Säurebottich herausgenommen, nach sorgfältigem Abwaschen mit verdünnter Salzsäure digerirt, die Flüssigkeit filtrirt und mit klarem Kalkwasser neutralisirt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure in irgend erheblicher Menge entsteht sofort ein Niederschlag von Calciumphosphat. Will man genauer arbeiten, was im Betriebe nur selten nöthig sein wird, so muss man das zur Probe dem letzten Säurebottich entnommene Knochenstück, resp. mehrere derselben nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen möglichst zerkleinern, eine genau gewogene Menge mit verdünnter Schwefelsäure digeriren, filtriren, das Filter aussüssen und aus dem Filtrat in bekannter Weise die Phosphorsäure als Magnesium-Ammonphosphat fällen und bestimmen. Es wird das Resultat einen Anhaltspunkt dafür geben, wie

viel Salzsäure man den Knochen zur vollständigen Entfernung des Calciumphosphates noch zuzusetzen hat, wobei allerdings darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass die Salzsäure zur Erreichung des Zweckes im Ueberschuss vorhanden sein muss.

Die gesäuerten Knochen werden dann sorgfältig abgewaschen, wobei das ablaufende Waschwasser auf seinen Säuregehalt mit Lackmus zu prüfen ist, und nach geschehener Reinigung in geschlossenen Gefässen mit Wasserdampf erhitzt. Eine Prüfung der gebildeten Leimlösung findet nicht statt, da dieselbe zur sofortigen Verarbeitung zu schwach ist, und erst, sei es im Vacuum, sei es bei Luftzutritt, eingedampft werden muss. Da der hierbei resultirende Leim sehr dunkel gefärbt ist, so wird häufig eine künstliche Bleichung mit Schwefligsäure vorgenommen, indem man dieselbe entweder als Gas durch die Leimlösung streichen lässt, oder eine Lösung der Säure in Wasser mit der Leimlösung mischt. Unter allen Umständen wird der Leim durch dieses Bleichverfahren durch Schwefelsäure als Oxydationsproduct der Schwefligsäure verunreinigt.

Dämpfverfahren. Das Dämpfen der Knochen behufs Lösung des Leims, bei welchem das Calciumphosphat in fester Form mit den übrigen nicht leimgebenden Substanzen des Knochens zurückbleibt und zu Knochenmehl verarbeitet wird, giebt zu chemischen Untersuchungen keine Veranlassung.

Erzeugniss. I. Tafelleim. *Uebersicht.* Er ist aus der nach dem Erkalten gelatinirten Leimlösung dargestellt, indem man dieselbe in Tafeln zerschnitt und auf Netzen, sei es in freier Luft, sei es in geeigneten Trockenräumen, zum Trocknen brachte. Da Leim in nicht ganz geringem Maasse hygroskopisch ist, so geht der Werthbestimmung zweckmässig eine Wasserbestimmung voran.

Wasserbestimmung. In bekannter Weise erwärmt man abgewogene Stücke des zu prüfenden Leims so lange auf 100°, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr nachweisen lässt. Der Gewichtsverlust ergiebt den Wassergehalt. Es ist aber hierbei zu bemerken, dass jeder lufttrockene Leim etwa 5 bis 6 Proc. Wasser enthält, und dass daher nur der darüber hinausgehende Wassergehalt einer Handelswaare zu Ausstellungen Veranlassung geben kann.

Gehaltsbestimmung. a) Prüfung auf chemischem Wege. Zur Feststellung des Glutingehaltes des Leimes ist das Fällen der aus einer gewogenen Menge Leim gewonnenen Lösung mit Tannin, oder das Titriren derselben mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Tannin empfohlen worden [1]. Untersuchungen von Weidenbusch haben aber gezeigt, dass das Resultat in keiner Weise genau und zuverlässig ist, da Tannin und Glutin sich in verschiedenen Verhältnissen

[1]) Gräger, Dingl. Journ. 126, 124.

verbinden. Ausserdem hat Referent sich durch eigene Versuche davon überzeugt, dass, wenn man Lösungen von braunem Leim, also einem verunreinigten Glutin mit Gerbsäure behandelt, nicht nur das Glutin, sondern auch der Farbstoff gefällt wird.

Ebensowenig kann der von Noffat[1]) vorgeschlagenen Bestimmung des Glutins in Leim durch Verbrennen des letzteren mit Natronkalk und Feststellen der Menge des gebildeten Ammoniaks das Wort geredet werden, da dieser Methode die durch nichts bewiesene Annahme zu Grunde liegt, dass ausser dem Glutin im Leim keine stickstoffhaltigen Verbindungen vorkommen.

b) Prüfung auf mechanischem Wege. Schattenmann[2]) schlug vor, gewogene Leimstücke in Wasser von derselben Temperatur gleich lange liegen zu lassen und dann festzustellen, das Wievielfache ihres Eigengewichtes an Wasser die Leimstücke beim Quellen aufgenommen hatten; je mehr Wasser der Leim aufnahm, desto besser sollte er sein. Es ist dieses Verfahren aber durchaus unzuverlässig. Wie Schattenmann z. B. selbst angiebt, hat ein von ihm geprüfter aus Wildleder gewonnener Leim, welchen er als „sehr gut" bezeichnet, in 24 Stunden nur das $3^1/_2$ fache seines Eigengewichtes an Wasser aufgenommen, während in der gleichen Zeit ein anderer, als „weniger gut" bezeichneter Leim das Sechsfache seines Gewichtes an Wasser absorbirte.

Lipowitz[3]) hat empfohlen, 5 Thle. Leim nach dem Aufquellen in kaltem Wasser in soviel heissem Wasser zu lösen, dass die Lösung 50 Theile beträgt; die Lösung soll dann 12 Stunden lang bei 18° stehen bleiben, damit sie gelatinirt; dann wird eine Blechplatte auf die Gallerte gesetzt und so lange beschwert, bis sie einsinkt; je grösser die dazu nöthige Belastung, desto besser soll der Leim sein. Das Verfahren geht davon aus, das die technische Verwendbarkeit des Leimes äquivalent ist seiner Gelatinirfähigkeit. Diese Voraussetzung ist aber, wie die gute Klebekraft der flüssigen, überhaupt nicht gelatinirenden Leime beweist, nicht zutreffend.

Weidenbusch[4]) tränkt Gypsstäbchen mit einer Lösung des zu prüfenden Leims und belastet nach dem Trocknen das Stäbchen, das horizontalliegend, an zwei Punkten unterstützt wird, fortschreitend, bis das Stäbchen bricht; je nach dem dazu erforderlichen Gewicht wird auf die Güte des zu prüfenden Leims geschlossen.

Alle genannten, zum Theil complicirte Apparate erfordernde Bestimmungsmethoden haben sich in der Technik nicht einbürgern können; die naheliegendste: den Leim, der ja zum Kleben bestimmt ist, direct auf seine Klebekraft zu prüfen, ist die entschieden zweckmässigste. Eine solche Methode wird in der königlichen Artillerie-Werkstatt in

[1]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 672.
[2]) Dingler's Journ. **96**, 115.
[3]) Neue chemisch-technische Untersuchungen, Berlin 1861, S. 37 bis 42.
[4]) Dingler's Journ. **152**, 204.

Spandau nach folgender Vorschrift angewendet: Drei Gewichtstheile Leim (jedoch nicht unter 250 g) werden mit sechs Gewichtstheilen Wasser versetzt, und so lange im Dampfbade gekocht, bis das Gewicht des gekochten Leims nur noch $^5/_9$ von dem Gewicht der ursprünglichen Mischung beträgt [1]). Mit dem in dieser Weise gekochten Leim wird eine Bruchprobe in nachstehender Art gemacht: Harte, bezw. weiche Hölzer von 420 mm Länge und 40 mal 40 mm Querschnitt werden in der Mitte der Länge durchschnitten, so dass zwei Stücke von 210 mm Länge entstehen. Diese werden durch den zu probenden Leim mit den durch den Schnitt entstandenen Hirnflächen wieder zusammengeleimt. Das Durchschneiden eines längeren Stückes Holz hat den Zweck, zwei in Bezug auf Jahresringe und Porenbildung möglichst gleichartige Hölzer, welche ein gleiches Aufsaugen des Leimes gestatten, zu gewinnen.

Die auf diese Weise hergestellten Leimfugen werden nach zweiundsiebenzigstündiger Lagerzeit in einem trocknen Raum bei mittlerer Temperatur (14 bis 16° R.) in nachstehend beschriebener Weise zerbrochen. Die eine Hälfte der zusammengeleimten Hölzer erhält 180 mm von der Fuge in der Mitte der Breite ein Loch, durch welches ein an seinem unteren Ende mit einem Haken versehener Bolzen gesteckt wird, der eine Wagschale trägt. Das Versuchsstück wird mittelst Klammern an einen Tisch befestigt, so dass die Fuge 1 cm über den Rand des Tisches vorsteht. Die Belastung beginnt mit 25 kg und wird von Minute zu Minute um 5 kg gesteigert, bis der Bruch eintritt.

Es sind je zwei derartige Fugen aus hartem und weichem Holz der Probe zu unterwerfen, und muss ein brauchbarer Leim mindestens 70 kg als Durchschnittsbelastung für die Fugen ergeben.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen sind bei Lederleim Kalk, bei Knochenleim Salzsäure; bei beiden Sorten werden zur Erzielung eines besseren Aussehens auch oftmals Blei- oder Zinksalze hinzugesetzt. Die letzteren bilden in der Regel aber einen so verschwindend kleinen Theil des Leims, dass von ihrer quantitativen Feststellung gewöhnlich abgesehen wird. Nur bei dem elfenbeinartigen undurchsichtigen sogenannten russischen Leim kann der Bleiweissgehalt bis zu 20 Proc. steigen; es wird dann das Blei in bekannter Weise aus der Lösung eines abgewogenen Theils des zu untersuchenden Leims durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Bleisulfid gefällt, und nach dem Filtriren und Auswaschen durch Wägen bestimmt.

---

[1]) Dass volle $^2/_3$ des angewendeten Wassers verdampft werden, ist, wie die königliche Direction dem Referenten auf seine Anfrage mittheilte, deshalb vorgeschrieben, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass der zu prüfende Leim auch nach sechs Stunden lang fortgesetztem Erwärmen im Dampfbade, wie es in der Werkstatt häufig vorkommt, noch die verlangte Bindekraft behält.

Der im Lederleim vorkommende Kalk wird gewöhnlich unberücksichtigt gelassen, da er die Verwendung des Leims nicht beeinträchtigt; anders ist es mit der in Knochenleimen häufig vorkommenden Salzsäure. Diese ist schädlich bei Anwendung des Leimes zur Buntpapier- und namentlich zur Goldleistenfabrikation, bei welcher ein Gemenge von Schlämmkreide und Leimlösung als Basis für die Vergoldung dient. Enthält der Leim Salzsäure, so findet die letzte Einwirkung derselben auf die Kreide erst nach einiger Zeit, nach Beendigung der Grundirarbeit, statt; es bilden sich durch das ausgetriebene Kohlendioxyd in der Masse Bläschen, und die Vergoldung gelingt nicht tadellos. Die Prüfung des Leimes auf Salzsäure wird nur qualitativ ausgeführt; sie findet in einfachster Weise durch Lackmuspapier statt, welches man in die Lösung des Leims taucht. Will man sich von der Gegenwart von Schwefelsäure im Leim, welche durch das Bleichverfahren mittelst Schwefligsäure in denselben gelangen kann, überzeugen, so prüft man in bekannter Weise die filtrirte Leimlösung mit Baryumchlorid.

II. Leimgallerte (Fassleim). Diese prüft man namentlich auf ihren Wassergehalt, indem man eine abgewogene Menge derselben unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; die gefundene Differenz stellt den Wassergehalt dar. Im Uebrigen wird die Gallerte in gleicher Weise wie Tafelleim auf ihre Klebekraft sowie auf Verunreinigungen untersucht.

XXIV.

Explosiv- und Zündstoffe.

1) Schiesspulver.

Rohstoffe Uebersicht. Der Salpeter und der Schwefel werden fast ohne Ausnahme im raffinirten Zustande von anderen Fabriken bezogen, die Holzkohle wird dagegen meist in den Pulverfabriken selbst dargestellt.

Salpeter. *Uebersicht.* Die Prüfung des Salpeters erstreckt sich meist nur auf die Bestimmung seines Gehaltes an Feuchtigkeit, Chlor und Natriumnitrat. Wenn die Krystalle wie gewöhnlich klein sind und nicht an einander kleben, kann der Feuchtigkeitsgehalt nicht mehr als 0,5 bis 1,0 Proc. betragen.

Wassergehalt. Die Ermittelung desselben erfolgt durch Abwägen einer Probe von 1 bis 2 g in einem Platin- oder Porcellantiegel, vorsichtiges Erhitzen bis zum anfangenden Schmelzen und Wägen.

Chlor. Zur Prüfung auf Chlor genügt meist eine qualitative Probe mit Silbernitrat. Manche Pulverfabriken verlangen, dass die Salpeterlösung dabei kaum eine Trübung zeigen darf. Man löst 10 g des zu prüfenden Salpeters durch Umrühren in einem Spitzglase in 40 ccm destillirtem Wasser, filtrirt und versetzt 20 ccm des Filtrats mit 5 Tropfen einer Silbernitratlösung von 1,1 specifischem Gewicht. Nach der österreichischen Artillerievorschrift werden im doppelt raffinirten Salpeter nur $^1/_{20000}$, im einfach raffinirten nur $^1/_{3000}$ Chlor geduldet. Zu diesem Ende bereitet man sich vorher eine Lösung von 0,0125 und eine zweite von 0,085 g Natriumchlorid im Liter, die in gleicher Menge abgemessen und mit Silberlösung versetzt als Vergleichsnormen für die Trübung dienen. Nur wenn es zweifelhaft ist, ob der Salpeter genügend frei von Chlor, verwendet man das Mohr'sche Verfahren der Chlorbestimmung (Titriren

mit Silberlösung, mit Bikaliumpyrochromat als Indicator), doch wird ein Salpeter, bei dem dies nöthig ist, meist von vornherein verworfen.

Natriumnitrat. Zur Untersuchung auf dieses prüft man die Mutterlauge von 20 g heiss gelöstem und beim Erkalten herauskrystallisirtem Salpeter auf dem Platindraht in der Spiritusflamme. Dieselbe darf nicht gelb gefärbt werden.

Vollständige Analyse des raffinirten Salpeters. Zu einer solchen werden mindestens 100 g auf einmal in Arbeit genommen und der Gehalt an Feuchtigkeit, Unlöslichem, Chlor, Schwefelsäure (fehlt meistens), Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium bestimmt. Die Feuchtigkeit wird wie oben, das Unlösliche durch Auflösen und Filtriren auf einem kleinen, bei 100 bis 120° C. getrockneten Filter bestimmt. Aus dem Filtrate fällt man das Chlor als Silberchlorid, lässt dieses 12 Stunden zum Absetzen stehen, filtrirt es ab und wägt es, oder man führt für die Wägung das Silberchlorid in metallisches Silber über, indem man es entweder im Wasserstoffstrome in einem Rose'schen Tiegel glüht oder auch das Filter in ein dünnes Blech von reinem Blei einschlägt und das Blei in einer Gasmuffel oder mittelst des Löthrohres bis zum Zurückbleiben eines reinen Silberkornes abtreibt. Schwefelsäure wird, wenn überhaupt vorhanden, aus schwach salzsaurer Lösung durch wenige Tropfen Baryumchlorid gefällt. Um die Spuren von Calcium-, Magnesium- und Natriumsalzen zu concentriren, werden 100 g Salpeter und (zur Umsetzung des Natriumnitrats) 1,5 g Kaliumchlorid in 100 ccm kochendem Wasser gelöst und mit 500 ccm Alkohol von 96 Proc. gemischt. Der entstehende Niederschlag von Kaliumnitrat wird abfiltrirt und mit starkem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat abdestillirt und zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, von Neuem mit Alkohol gemischt und dieselbe Operation noch einmal durchgeführt. In dem gebliebenen Rest wird das Calcium durch Ammoniumoxalat, das Magnesium durch wenig Ammoniumphosphat gefällt, die Phosphorsäure aus dem Filtrat durch Eisenchlorid und Ammoncarbonat entfernt, das Filtrat zur Trockne gebracht, geglüht, um Ammonsalze zu verjagen, endlich Kalium durch Platinchlorid gefällt, das Filtrat davon zur Trockne gebracht, im Wasserstoffstrome geglüht und durch Auswaschen und Eintrocknen des Filtrats das Natriumchlorid erhalten.

Schwefel. *Uebersicht.* Der Schwefel, im raffinirten Zustande meist als Block-, seltener als Stangenschwefel bezogen, ist bei genügender Sorgfalt der Darstellung in der Regel chemisch rein. In Oesterreich wird nur $^1/_8$ Proc. Verdampfungsrückstand geduldet. Arsen wäre bei der Analyse nur dann zu berücksichtigen, wenn der Rohschwefel aus Kiesen stammte; fast ausnahmslos aber wendet man zur Raffination sicilianischen Rohschwefel an. Beim Pulverisiren in Trommeln mit eisernen Kugeln kann er kleine Mengen Eisen aufnehmen.

Arsen. Bei Gegenwart desselben fällt aus dem Auszuge des Schwefels mit Ammonsulfid bei Zusatz von Schwefelsäure gelbes Arsensulfid nieder.

Eisen. Dieses bleibt beim Verbrennen des Schwefels als Eisenoxyd zurück.

Holzkohle. *Uebersicht.* Die Kohle wechselt in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften am meisten. Da sie indessen fast immer von den Pulverfabriken selbst dargestellt wird, welche das Rohmaterial, leichtes Holz, dazu auswählen und die Temperatur der Verkohlung je nach dem Bedürfnisse regeln, so wird sie nur in Ausnahmefällen einer genauen Untersuchung unterworfen. Höchstens wird am Tage der Verkohlung eine Bestimmung der Trockensubstanz des Holzes vorgenommen und die Verkohlung so geführt, dass 29 bis 31 Proc. der gefundenen Trockensubstanz an Kohle erhalten werden.

Die bekanntlich für rascher verbrennendes, kräftiger wirkendes Pulver verwandte Rothkohle muss auf dem Bruche eine bräunliche Farbe, etwa wie verschossener schwarzer Sammet zeigen, mit schwach leuchtender Flamme brennen und sich in kochender Kalilauge mit brauner Farbe zum Theil lösen.

Die gewöhnlich für Kriegs-Kanonen- und Sprengpulver benutzte Schwarzkohle weicht von der gewöhnlichen Meilerkohle im Aussehen und Verhalten kaum ab. Wenn man mit der Kohle auf einem rauhen Brette zu schreiben versucht, so schreibt zu wenig gebrannte hart, zu stark gebrannte schmierig; letztere ist auch leicht zu zerbröckeln.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Alle diese Kohlen enthalten neben dem Kohlenstoff noch bedeutende Mengen Sauerstoff und Wasserstoff. Diese können nur durch die gewöhnliche Elementaranalyse bestimmt werden, auf deren Ausführung die Pulverfabriken indessen selten eingerichtet sind.

Seitdem indessen die Militärverwaltungen zur Erzeugung einer möglichst rasanten, gestreckten Flugbahn der Kugel ein möglichst kräftiges, dem besten Jagdpulver gleichkommendes Material verlangen, welches am besten mit einer Rothkohle von ungefähr 67 Proc. C und 4,5 Proc. H erhalten wird, wird der Grad der Verkohlung durch häufig wiederholte Elementaranalysen controlirt. Am besten wird die bei 100^0 getrocknete Probe im Schiffchen im beiderseits offenen Rohre und im Sauerstoffstrom verbrannt. Man findet so gleichzeitig den Aschenrückstand, der 1 bis 2 Proc. beträgt, keinen Sand enthalten darf und meist durch Eisenoxyd vom Pulvern her röthlich gefärbt ist. Natürlich wird die Probe einer grösseren Menge gepulverter Kohle entnommen. Ein zu geringer Gehalt der Kohle an C macht das Pulver zu langsam verbrennend, ein zu grosser zu schwer entzündlich.

Durch blosses Glühen im Platintiegel kann man aus der Grösse der Flamme, aus der Menge des Kohlenrückstandes nur unvollkommene Schlüsse ziehen.

Entzündungstemperatur der Holzkohle. Diese wird bestimmt, indem man eine Probe der gepulverten Kohle auf einem Metallstabe durch allmäliges Erhitzen des einen Endes desselben zur Entzündung bringt. Zur Ermittelung der Temperatur trägt dieser Stab in eingebohrten, mit Quecksilber gefüllten Löchern Thermometer, aus deren Angaben man nach den Gesetzen der Wärmeleitung die Temperaturen, auch der über die Thermometer hinaus liegenden, der höher erhitzten Stellen berechnen kann.

Betrieb s. Erzeugniss.

Erzeugniss. Uebersicht. Die Prüfung des Pulvers ist zunächst eine analytische (Feuchtigkeits-, Salpeter-, Schwefel-, Kohlengehalt), dann eine physikalische (Zertheilung, Mischung, Dichte), weiter ermittelt man Menge und Zusammensetzung der Explosionsproducte, endlich die Leistungsfähigkeit des Pulvers (calorimetrische Versuche. Pulverproben, Brisanz, chronoskopische Proben).

Die artilleristische Abnahmeprüfung beim Pulver hat sich zu erstrecken a) auf eine Betrachtung mit der Loupe, wobei sich das Pulver frei von Kanten, Spitzen und Staub zeigen muss, b) auf eine Vergleichung der Farbe und der Politur mit Proben von Normalpulver, c) auf die Prüfung der Korngrösse durch Sortirsiebe, d) auf den Feuchtigkeitsgehalt, e) auf die relative und cubische Dichte, wobei eine Durchschnittswägung von 1 hl das Gewicht des Liters zwischen 930 bis 1015 g ergeben muss, f) endlich auf die ballistische Wirkung, z. B. mittelst des Boulengé'schen Chronographen, mittelst der Uchatius'schen oder der Wagner'schen Pulverprobe (s. unten) u. s. w.

Analytische Untersuchung des Pulvers. *Uebersicht.* Das Pulver zeigt nur ausnahmsweise wesentliche Abweichungen von der Zusammensetzung: 75 Proc. Kaliumnitrat, 10 bis 12 Proc. Schwefel, 13 bis 14 Proc. Kohle und 1 Proc. Feuchtigkeit [1]). Man benutzt meist folgende Methoden:

Feuchtigkeit. Die Bestimmung derselben erfolgt durch vorsichtiges Trocknen bei 50 bis 60° C., besser noch über Schwefelsäure im Vacuum. Bei höherer Temperatur könnten sich Spuren von Schwefel verflüchtigen. (Der eigenthümliche Geruch in den Pulvertrockenstuben scheint von verflüchtigtem Schwefel herzurühren.) Das zerriebene Pulver wird, auf Uhrgläsern ausgebreitet, so lange getrocknet, bis drei in Zwischenräumen von je zwölf Stunden vorgenommene Wägungen nicht mehr differiren.

Salpeter. a. Erstes Verfahren. Man bringt 2 bis 3 g zerriebenes Pulver auf ein vorher trocken gewogenes, mit kochendem Wasser angenässtes Filter und wäscht mit kleinen Mengen heissen Wassers aus. Die ersten 20 bis 30 ccm Filtrat werden in einer gewogenen kleinen

[1]) Für schwere Geschütze in Prismenformen gepresstes Pulver hält 75 bis 78 Proc. Kaliumnitrat, 3 bis 5 Proc. Schwefel, der Rest ist Kohle mit 51 Proc. C und 5,6 Proc. H.

Platinschale aufgefangen und darin mit einer sehr kleinen Flamme oder auf dem Wasserbade abgedampft. Das folgende, dünnere Waschwasser wird in einem schief gestellten Kolben eingekocht und schliesslich ebenfalls in die Platinschale gegossen. Das Auswaschen wird bis zum Verschwinden jeden Salzrückstandes beim Erhitzen einer Probe auf dem Platinspatel fortgesetzt, das Eindampfen zuletzt im Wasser- oder Luftbade vollendet, der Rückstand bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Der Rückstand auf dem Filter, Schwefel und Kohle, wird ebenfalls bei höchstens 80° C. getrocknet und gewogen.

Ich selbst wende, um genügend Kohle zur Elementaranalyse zu erhalten, 5 bis 10 g Pulver an, trockne bei 100° C., koche es in einem Becherglase mittelst Wasser und filtrire. Gegen Ende des Auswaschens geht die Lösung etwas trübe durch das Filter, ähnlich wie bei Thon und anderen feinpulverigen Substanzen, auch löst sich besonders bei Rothkohle etwas organische Substanz. Der bräunliche Salpeterrückstand wird erst beim Schmelzen weiss. Man löst ihn nochmals, filtrirt von Spuren unlöslicher Oxyde (CaO, Fe_2O_3) ab, säuert mit wenig HNO_3 an, um entstandenes $KaNO_2$ und Ka_2CO_3 in $KaNO_3$ zurückzuführen, dampft ab, schmilzt und wägt.

b. Verfahren von Uchatius. (Eine sehr rasche aräometrische Methode.) 20 g Pulver, 50 g feines Bleischrot und 200 g Wasser werden in einer gut verschliessbaren Flasche 8 bis 10 Minuten lang geschüttelt, die entstandene Salpeterlösung wird durch ein trockenes Sternfilter filtrirt, 172 g = $^4/_5$ des Filtrats wägt man ab und kühlt auf die Normaltemperatur von 17,5° C. ab. Bei normalem Salpetergehalte (75 Proc.) muss das Filtrat dann dasselbe specifische Gewicht wie eine Lösung von 7,5 g Salpeter in 100 g Wasser zeigen. Uchatius ermittelt dieses durch Einbringen eines hohlen Glasschwimmers, der in dieser Normallösung eben noch zur Oberfläche steigt oder besser in jeder Lage in der Flüssigkeit verharrt. Der Schwimmer ist mit Quecksilber belastet und durch Abschleifen eines massiven Glasstabes am unteren Ende auf das richtige specifische Gewicht gebracht. Sinkt der Schwimmer unter, ist also weniger Salpeter im Pulver, so setzt man concentrirte, im umgekehrten Falle dünne Salpeterlösung von solcher Concentration zu, dass ein bestimmtes Volumen der Lösungen einem Minder- bezw. Mehrgehalte des Pulvers an 1 Proc. Salpeter entspricht.

Bequemer noch als der Schwimmer von Uchatius wäre ein Stiel-Aräometer, dessen Scalentheile den specifischen Gewichten von Salpeterlösungen von 7,0 bis 8 Proc. entsprächen. Sein Stand gäbe dann sofort ohne Rechnung den Procentgehalt des Pulvers an Salpeter an.

Schwefel. a. Die Methode von Luck, bei welcher man den Schwefel aus 5 bis 10 g getrocknetem, nicht zerriebenem Pulver durch mehrmaliges Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in fester Form oder als Gewichtsverlust bestimmt, leidet an dem Uebelstande, dass ein freilich

äusserst kleiner Antheil, wahrscheinlich als amorpher Schwefel, in dem Rückstande von Kohle und Salpeter zurückbleibt und für sich durch Ueberführung in Schwefelsäure bestimmt werden muss. Man bringt dabei das Pulver in ein ausgezogenes, in der Spitze mit Glaswolle verschlossenes Röhrchen, steckt dieses auf einen gewogenen Kolben mit seitlichem Abführungsrohr, der auf einem Wasserbade steht, und giesst den abdestillirten Schwefelkohlenstoff immer wieder auf das Pulver zurück, bis letzteres von Schwefel befreit ist.

b. Bestimmung des gesammten Schwefels als Schwefelsäure. Die Oxydation des Schwefels kann einmal erfolgen durch Kochen von 2 bis 3 g Pulver mit Königswasser, bis Alles, auch die Kohle, klar gelöst ist, Abdampfen mit Salzsäureüberschuss, um alle Salpetersäure zu beseitigen, Verdünnen und Fällen mit Baryumchlorid; dann nach Cloez und Guignet, indem man 1 g des Pulvers mit einer Lösung von reinem krystallisirtem schwefelsäurefreiem Kaliumpermanganat kocht, bis Alles oxydirt ist und die rothe Farbe der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man löst das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Salzsäure, erhitzt, bis das Chlor ausgetrieben ist, und fällt mit Baryumchlorid.

Statt der älteren Methode von Gay-Lussac, wobei das Pulver, mit 1 Thl. Soda und Salpeter und 6 Thln. geschmolzenem Natriumchlorid gemischt, in einen glühenden Tiegel eingetragen und verpufft wird, empfehle ich folgenden sehr genauen und bequemen Weg: 1 g Pulver wird in einer Silberschale mit einer concentrirten Lösung von 3 g Aetznatron (das, um es vollkommen schwefelfrei zu erhalten, am besten aus Natrium dargestellt wird) gemischt, zur Trockne abgedampft, geschmolzen und nun so lange mit reinem Kaliumnitrat versetzt, bis die Masse rein weiss geworden ist. Die Lösung wird angesäuert und mit Baryumchlorid gefällt, natürlich unter den Vorsichtsmaassregeln, welche die Anwesenheit der Salpetersäure bedingt.

Ich finde neuerdings es noch bequemer, 1 g des sehr feingeriebenen Pulvers mit 2 g $KaNO_3$ und 4 bis 5 g schwefelsäurefreier Soda innig zu mischen und in einen geräumigen glühenden Porcellantiegel allmälig einzutragen; die weiss gewordene Masse wird in kochendem Wasser gelöst, abfiltrirt, mit HCl gekocht und mit $BaCl_2$ gefällt u. s. w.

Endlich kann man auch den nach dem Auslaugen des Salpeters bleibenden Rückstand in einem Schiffchen, im Glasrohre und im Sauerstoffstrome verbrennen. Die ausgezogene Spitze des Glasrohres ist in ein U-Rohr mit Kugeln eingeschoben, das bromhaltige Salzsäure enthält. Der Schwefel verbrennt zu schwefliger und Schwefelsäure; er findet sich in letzterer Form im U-Rohre angesammelt. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure, des Broms u. s. w. wird mit Baryumchlorid gefällt.

Kohle. Ihre Menge wird am besten als Differenz gefunden. Nach dem Auswaschen des Salpeters wird der Rückstand zur Entfernung des Schwefels in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparate mit

Schwefelkohlenstoff behandelt. Das Trocknen des Rückstandes muss zuerst, bis aller CS_2 verflogen ist, bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft geschehen, da die Masse sonst selbst im nur schwach erhitzten Trockenschranke leicht Feuer fängt. Der dann bei 100° C. getrocknete Rückstand wird, wie oben angegeben, der Elementaranalyse unterworfen. In der Asche findet man neben Fe_2O_3 auch CuO, SnO_2 und ZnO, da sich die zum Massemischen benutzten Bronze- und Zinkkugeln rasch abnutzen (in einer kleinen Pulverfabrik 10 Ctr. pro Jahr Verlust an Kugelgewicht).

Bei der Kohle kommt auch der zum Poliren angewendete Graphit zur Bestimmung, dessen Menge indessen höchstens 0,25 Proc. des Pulvers beträgt.

Physikalische Untersuchung des Pulvers. *Prüfung auf Zertheilung und Mischung.* Zur Aufklärung über diese Punkte, von denen die Gleichmässigkeit und Intensität der Wirkung abhängig ist, empfiehlt Chabrier folgendes Experiment. Glattes weisses Cartonpapier wird mit Jodstärkekleister überzogen (oder nach Auftragen einer Kleisterschicht Joddämpfen ausgesetzt) und auf einer ebenen Glasplatte ausgebreitet oder noch besser aufgespannt. Man bildet darauf aus dem zu prüfenden Pulver einen ringförmigen Streifen von etwa 7,5 cm innerem Durchmesser und 1,2 cm Breite, wobei man darauf achtet, dass die Körner wohl dicht neben einander, aber nicht über einander zu liegen kommen. Beim Verbrennen hinterlässt dann das Pulver eine Spur, die aus einer Anzahl dicht an einander gedrängter Punkte besteht, welche um so kleiner und flacher erscheinen, je feiner gepulvert und inniger gemengt die Pulverbestandtheile waren. Um jedes dieser Pünktchen bildet sich beim Liegen an der Luft ein farbloser Kreis (durch Reduction des Jods mittelst des entstandenen Kaliumsulfids u. s. w.), der um so reiner und netter gezogen ist, je vollkommener die mechanische Bearbeitung des Pulvers war. Bei unvollkommener Mischung werden grössere Kaliumcarbonatkügelchen gebildet und fortgeschleudert, wobei indessen auch die gröbere Körnung des Pulvers von Einfluss ist. Bei Schwefelüberschuss umgiebt ein gelber Hof den farblosen Kreis. Bei überschüssigem Salpeter finden wir an der Oberfläche geschwärzte Kügelchen von unzersetztem Salpeter.

Munroe verwendet zu gleichem Zwecke das sogenannte blausaure Eisenpapier [1]), das am Lichte homogen gebläut und feucht auf einer Glasplatte ausgebreitet wird. Mittelst einer Trichterform wird ein etwa 3 ccm betragender Kegel von Pulver auf dem Papier gebildet und mit einem glühenden Draht entzündet; nach 30 Secunden wird das Papier abgewaschen. Es darf bei gut gemengtem Pulver nur gleichmässig heller geworden sein (durch das gebildete Ka_2S und $Ka_2S_2O_3$).

---

[1]) 12,5 g Ferridcyankalium in 100 ccm H_2O und 25 g Ferriammoncitrat in 60 ccm H_2O gelöst, gemischt, im Dunkeln auf das Papier aufgetragen, rasch getrocknet.

Die „flashing proof" der englischen Fabriken, wobei man auf einer glatten Metallplatte ein Häufchen Pulver entzündet, liefert nur einem speciell geübten Auge den nöthigen Anhalt zur Beurtheilung dieser Verhältnisse. Je weniger Rückstand bleibt, desto besser war die Mischung, desto passender waren die Mischungsverhältnisse.

Dichte. Die Pulvertechniker unterscheiden beim Pulver drei verschiedene Dichten: 1) die absolute, 2) die relative, 3) die cubische Dichte.

1) Das absolute specif. Gewicht, die absolute Dichte. Diese fällt mit dem specif. Gewicht der reinen Pulvermasse zusammen, wie es im Pyknometer gefunden wird, nachdem auch die feinsten Poren mit der Abwägungsflüssigkeit gefüllt sind. Natürlich darf dieselbe keinen Bestandtheil des Pulvers lösen. Man wendet am besten absoluten Alkohol an, der das Pulver leicht durchdringt, aber nichts davon löst. Die absolute Dichte lässt sich auch aus dem specifischen Gewichte der Bestandtheile und den Procentgehalten des Pulvers an denselben leicht berechnen. Sie schwankt etwa zwischen 1,99 und 2,01, so dass sie ohne Anstand zu 2,00 angenommen werden kann.

2) Das relative specif. Gewicht, die relative Dichte. Darunter ist das specif. Gewicht der Pulverkörner sammt ihren Poren, in welche die Pyknometerflüssigkeit nicht eindringen darf, während sie doch die Räume zwischen den einzelnen Körnern erfüllen soll, zu verstehen. Es ist dies die Grösse, welche die gesammte Verdichtungsarbeit am besten zum Ausdruck bringt. Je mehr sie sich der absoluten Dichte nähert, desto weiter ist die Verdichtung vorgeschritten. Leider sind diese Bestimmungen mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden, die bisher nur eine Annäherung an die Wahrheit gestatteten.

a) Ein Pulverkuchen wird mit einer sehr dünnen Schicht einer für Wasser undurchdringlichen Substanz, z. B. geschmolzener Stearinsäure, einer spirituösen Schellacklösung, einem Collodiumhäutchen überzogen, worauf man sein Gewicht (g) und den Gewichtsverlust beim Abwägen in Wasser (v)[1] ermittelt. $\frac{g}{v}$ ergiebt dann die relative Dichte.

Man kann den Kuchen auch in eine genaue messbare Form, z. B. die eines Würfels von bestimmter Seitenlänge, bringen und dann das gefundene Gewicht mit dem gemessenen Volumen dividiren. Natürlich sind diese Methoden bei feinerer Körnung unbrauchbar.

b) Bei gekörntem Pulver kam früher die sogenannte Spandauer Methode in Anwendung. Ein in 100 ccm getheilter Cylinder wird bis zu 50 ccm mit absolutem Alkohol gefüllt; von dem vorliegenden Pulver werden 20 g abgewogen, auf einmal in den Alkohol geschüttet, worauf

---

[1]) Bei Wasser entspricht der Gewichtsverlust in Grammen den Cubikcentimetern des Volumens. Bei anderen Flüssigkeiten muss man den Gewichtsverlust durch das specifische Gewicht derselben dividiren.

man rasch abliest, wie viel Cubikcentimeter der Alkoholspiegel gestiegen ist. Dies giebt das Volumen des Pulvers. Leider ist die Voraussetzung, dass der Alkohol in dieser kurzen Zeit wohl in die Zwischenräume, nicht aber in die Poren der Pulverkörner eindringe, in beiden Richtungen ungenau. Werther modificirt dieses Verfahren, indem er einen Cylinder mit aufgeschliffener Glasplatte anwendet, der zuerst mit absolutem Alkohol gefüllt (a) und darauf nach dem Einschütten der gewogenen Pulvermenge (b), Wiederauflegen der Glasplatte und Abtrocknen gewogen wird (c). $a + b - c$ ist das Gewicht des ausgeflossenen Alkohols, das, mit dem specifischen Gewichte desselben dividirt, das Volumen des Pulvers in Cubikcentimetern ergiebt. Nur bei einander nahestehenden Pulversorten ist auf diese Art eine Annäherung an die wahre relative Dichte oder vielmehr eine gleichgrosse Abweichung von derselben zu erzielen.

c) Heeren's Methoden: Heeren fand bei der Prüfung der vorhergehenden Methode, dass, so rasch man auch das Ablesen vornimmt, doch etwa 7 Procent des Pulvergewichtes, oder, da es zweimal so schwer ist wie der Alkohol, 14 Vol.-Proc. Alkohol eindringen. Je lockerer das Pulver ist, desto mehr Alkohol dringt ein, desto weniger Alkohol wird durch die Pulverkörner verdrängt, desto kleiner erscheint das Volumen eines bestimmten Gewichts Pulver, desto mehr nähert sich die gesuchte relative der absoluten Dichte. Diese Methode ist daher unhaltbar. Heeren verfährt dafür folgendermaassen: Er wägt das Pulver und bestimmt zuerst in einem zweckmässig construirten Pyknometer (einem Cylinder, 2 cm weit, 3 cm hoch, mit abgeschliffenem Rande und Deckplatte) in absolutem Alkohol die absolute Dichte. Die Porenluft wird dabei durch die Luftpumpe entfernt, indem man das Pulver im Cylinder mit etwas Alkohol übergiesst, unter die Luftpumpenglocke stellt und so lange evacuirt, bis der Alkohol zu kochen beginnt. Hierauf bringt man das Pulver ohne Verlust auf mehrfache Lagen Filtrirpapier, auf dem man es mit einem Hornspatel so lange hin- und herschiebt, bis das Papier dadurch nicht mehr getränkt wird. Um den letzten Rest des oberflächlich anhaftenden Alkohols zu beseitigen, schüttet man das Pulver wieder in das trockene Pyknometer zurück, klemmt einen Streifen Filtrirpapier unter die Deckplatte und schüttelt so lange, bis das Pulver nicht mehr am Papiere haftet, worauf man nach Entfernung jenes Papierstreifens von Neuem wägt. Das Pulver wiegt dann um so viel mehr als das trockene Pulver, wie es Alkohol in seine Poren aufgenommen hat.

Wir kennen das Gewicht des trockenen Pulvers, G, das Gewicht des durch die dichte Pulvermasse verdrängten, g, und das des in die Poren aufgenommenen Alkohols, g'. Wenn wir letztere beiden Grössen mit dem specif. Gewichte des absoluten Alkohols, 0,784, dividiren, erhalten wir die resp. Volumen v und v' in Cubikcentimetern. Ihre Summe ist gleich dem Pulvervolumen sammt den Poren. Die Rechnung bleibt dieselbe,

wenn wir das Pulvergewicht mit dem specif. Gewicht des Alkohols multipliciren, und durch die Summe der Gewichte g und g' dividiren:

$$\frac{G}{\frac{g + g'}{0,784}} = \frac{0,784\ G}{g + g'}.$$

Wenn wir z. B. 10 g Pulver abgewogen hätten, wenn der durch die dichte Pulvermasse verdrängte Alkohol 3,920 g, der aufgesogene Alkohol 1,568 g gewogen hätte, so wäre die relative Dichte $\frac{7,840}{5,488} = 1,428$.

Um nur annähernde Resultate zu erhalten, kann man die absolute Dichte der Pulvermasse = 2,0 annehmen und ausschliesslich die Menge des aufgesogenen Alkohols ermitteln. Es ist dann von obigen Grössen nur G und g' zu bestimmen. v ist in diesem Falle stets $\frac{1}{2}G$ in Cubikcentimetern, $v' = \frac{g'}{0,784}$.

Ist G wie im obigen Beispiel 10 g, so ist $v = 5$ ccm:

$$v' = \frac{1,568}{0,784} = 2,0 \text{ ccm}.$$

Die relative Dichte ist dann $\frac{10}{7,0} = 1,428$. Dies Verfahren setzt indessen eine constante Dichte der festen Pulvermasse voraus, was bei sehr abweichender Zusammensetzung doch nicht der Fall ist. Bleibt etwas Luft in den Poren, so wird bei der Pyknometerbestimmung etwas mehr Alkohol verdrängt, g wird um so viel grösser gefunden, als sich g' bei der Bestimmung des aufgesogenen Alkohols vermindert. Die Formel $\frac{g + g'}{0,784}$ bleibt also trotzdem richtig.

Fände die Porenfüllung selbst gar nicht statt, so würde $g' = 0$, d. h. die gefundene absolute Dichte wäre mit der relativen identisch.

d) Der vom Hauptmann Holeček erfundene, in Oesterreich üblich Apparat besteht in einer Art Volumenometer, bei dem Quecksilber die verdrängte Flüssigkeit bildet, siehe Fig. 112. Eine Glasröhre B ist auf eine gewisse Strecke mit einer aufgeätzten Millimetertheilung von 0 bis 25 versehen. Sie geht an dem unteren Ende in eine stumpfe offene Spitze K, am oberen als ebene Fläche aus. An beiden Enden sind Stahlfassungen angekittet, die durch stählerne Tragstangen verbunden sind, welche das Gewicht des Apparates aufnehmen (in der Zeichnung weggelassen). Am oberen Ende ist die ausgedrehte Stahlglocke A aufgeschraubt, die selbst wieder durch eine aufgeschliffene gefettete Stahlplatte mit Bügelschraube quecksilberdicht abgeschlossen werden kann. An beiden Enden sind drei Füsse $C\,C'$ anzuschrauben, die durch Stellschrauben das genaue Verticalstellen des Apparates ermöglichen. Für feinkörniges Pulver ist noch ein kleines Filter aus Seidengaze zugefügt, welches das Aufsteigen der Pulverkörner durch das Quecksilber verhindert.

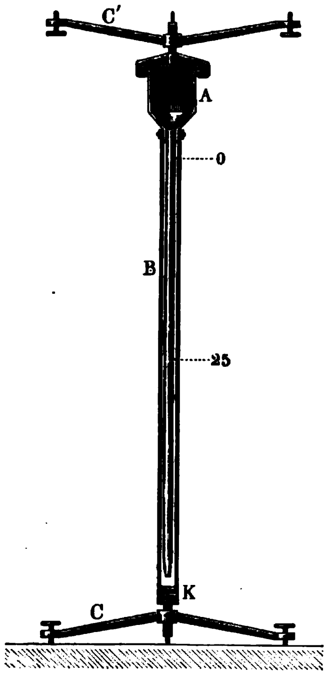
Sein Volumen muss vorher im Apparate selbst ermittelt und vom Pulvervolumen in Abzug gebracht werden.

Der Apparat wird zuerst mit Quecksilber durch Auswiegen geaicht, indem man zuerst das Volumen von *O* bis *K* (z. B. 34 ccm), dann das von *A* bis *O* (z. B. 42 ccm) feststellt; die Differenz ist 8 ccm. In gleicher Art wird das Volumen zwischen je zwei Theilstrichen, z. B. zu 0,6 ccm für je 1 cm, ermittelt.

Ein Pulvermaass, das 30 ccm fasst, erleichtert das Abwägen von Kornpulver.

Man stellt den Apparat auf Dreifuss *C*, öffnet Glocke *A*, und giesst bis zum Nullpunkt der Scala Quecksilber ein, schiebt eventuell das Filterchen in das Glasrohr und schüttet das abgewogene Pulver ein. Pulverkuchen werden lose passend zur Glocke zugeschnitten, abgewogen und eingelegt. Nach befestigter Schlussplatte und Aufschrauben von *C'* stellt man den umgekehrten Apparat darauf, öffnet das Spitzenende von *B* und bringt es durch einen Kautschukschlauch mit Drahteinlage mit einer guten Handluftpumpe in Verbindung. Nach mehrmaligem Evacuiren und Luftzulassen liest man den Stand des Quecksilbers im Messrohre am besten mit Loupe und Fadenkreuz ab. Man habe z. B. 15 cm abgelesen, was einem Volumen von $0,6 \cdot 15 = 9$ ccm entspricht, dazu die constante Differenz 8 ccm, macht 17 ccm als Volumen der eingewogenen 30 g Pulver, die relative Dichte ist dann $30:17 = 1,76$.

Fig. 112.



Den Apparaten beigegebene Tabellen erlauben unter Berücksichtigung aller Correcturen unmittelbar die Dichten abzulesen.

e) Die Dichtigkeitsprobe von Waltham Abbey in England beruht auf gleichen Principien, nur dass man sich des Wägens statt des Messens bedient. Ein eiförmiges Glasgefäss (besser nach Bianchi ein Stahlgefäss) trägt einander gegenüberstehend zwei aufgekittete Stahlhähne, von denen der eine, nach unten gewendete, eine Saugspitze erhält, die in Quecksilber eintaucht, während auf den oberen ein Glasrohr von mindestens 760 mm Länge befestigt ist, das am oberen Ende mit der Luftpumpe (am besten einer Quecksilberluftpumpe) in Verbindung steht. Durch Evacuiren füllt man das Glasgefäss mit Quecksilber, schliesst die Hähne, schraubt die

Ansätze ab und wägt. Nach dem Entleeren bringt man in das Gefäss zuerst eine abgewogene Pulvermenge, z. B. 100 g, und füllt dann aufs Neue durch Evacuiren mit Quecksilber. Das Aufsteigen des Pulvers durch die Hahnbohrungen wird durch eingelegte Drahtnetze u. s. w. verhindert. Wiederholt man die Wägung, so bleibt eine Gewichtsdifferenz, weil das Pulver ein bestimmtes Volumen Quecksilber verdrängte. Z. B.:

Glas mit Quecksilber allein	4138 g
Glas mit Pulver und Quecksilber . . .	3434 „
Differenz	704 g. Dazu
das Pulvergewicht	100 „
so beträgt das vom Pulver verdrängte Quecksilber .	804 „

oder $\frac{804}{13,56} = 59,3$ ccm: $\frac{100\text{ g}}{59,3\text{ ccm}} = 1,689$ relative Dichte des Pulvers.

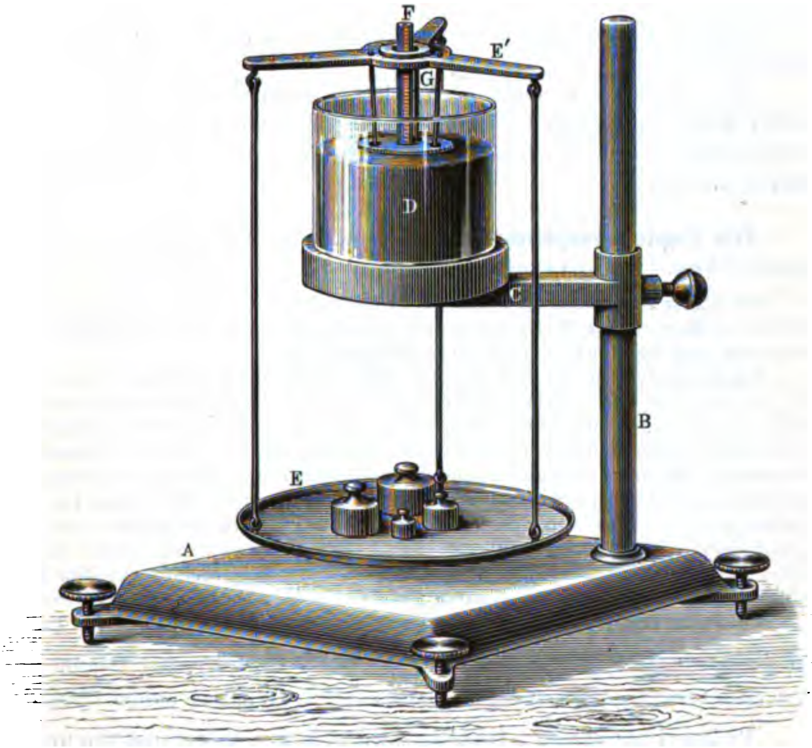
f) **Für die modernen grobstückigen Geschützpulver** (Pellet-, Pebble-, Prismatic-) wendet man in England folgenden einfachen Apparat an. Das abgewogene Pulverkorn wird auf die Spitze eines in einer Führung gleitenden Eisenstabes befestigt, der unmittelbar über der Spitze eine kugelige Verdickung zur Beschwerung besitzt, oben aber eine Wagschale trägt. Am Stabe ist eine Marke oberhalb der Kugel angebracht. Zuerst wird der leere Stab in ein untergesetztes Gefäss mit Quecksilber durch Auflegen von Gewichten bis zur Marke eingetaucht, darauf derselbe Versuch wiederholt, nachdem das Pulverkorn an der Spitze befestigt wurde. Hier wird man weitere Gewichte zulegen müssen. Dieser Gewichtsüberschuss + dem Gewichte des Pulverkorns, dividirt durch das specifische Gewicht des Quecksilbers ergiebt das Volumen des Pulverstücks und damit seine relative Dichte. Die Reibung in der Führung ist in beiden Fällen gleich und daher ohne Bedeutung.

g) Viel vollkommener erreicht man den Zweck durch die Bode'sche Quecksilberwage mit Pegelvorrichtung, Fig. 113.

Auf kräftigem Eisenfuss *A* steht der Stab *B*, der mittelst eines stellbaren Arms *C* den Glascylinder *D* mit Quecksilber trägt. Ueber diesem Cylinder hängt an drei Stäben die Wagschale *E*, das verbindende Stück *E'* ist in der Mitte durchbohrt, damit der Pegelstab *F* leicht passiren kann. Eine eben abgedrehte Verstärkung erlaubt die Graduirung am Pegelstab genau abzulesen. Das Verbindungsstück *E* drückt mittelst dreier erst cylindrisch, dann auf 5 mm Höhe conisch abgedrehter Drähte *G* das abgewogene Pulverprisma unter das Quecksilber. Die Wagschale ist vorher tarirt, ihr Gewicht aufgravirt; dabei nimmt man an, dass nur die conischen Spitzen der Drähte *G* ins Quecksilber tauchen. Der Pegel *F* besteht aus einer Stahlscheibe mit aufsitzendem getheiltem Stabe. Die Nadeln des Wagegerüstes gehen mit bequemem Spielraum durch drei Durchbohrungen der Pegelscheibe hindurch. Man braucht zum Herabdrücken des Pulverprismas ein bestimmtes Gewicht, das indessen nur mit ganzen Gramm auf die Schale aufgelegt wird. Die Unterabtheilungen

des Gramms ergiebt der Pegel. Das zum Untertauchen des Pulverkuchens nöthige Gewicht betrage z. B. 270,3 g, die Schalentara sei 170 g. Es sind dann 101 g aufzulegen; das Mehrgewicht von 0,7 g wird durch das tiefere Eintauchen der Drähte *G* ausgeglichen, indem diese Quecksilber verdrängen. Die Pegelplatte bleibt auf dem Quecksilber schwimmen, der Stab tritt daher weiter aus der Wagegerüstöffnung heraus. Der

Fig. 113.



Werth einer Scalenabtheilung kann leicht bei der Aichung des Instruments durch genaues Auswiegen ermittelt werden.

Die Formel ist einfach $\frac{P}{M} \cdot \frac{13{,}596}{1 + 0{,}00018\,t}$ = relative Dichte, wobei P = Gewicht des Pulverprismas, M Gewicht des verdrängten Quecksilbers, t Temperatur bedeutet, Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers 0,00018, specif. Gew. 13,596 bei 0° C.

M setzt sich aus dem Gewicht des Pulvers P, der Schale S, dem aufgelegten Gewichte G, minus der Constante für die eingetauchten Spitzen c und dem Werthe der Pegelgrade d zusammen. P sei $= 42{,}25$ g, $S = 220{,}30$ g, $G = 60{,}0$ g, $c = 0{,}05$ g, $d = 0{,}65$, also $M = 42{,}25 + 220{,}30$

$+ 60,0 - (0,05 + 0,65) = 321,85$; bei $t = 15^0$ ist die relative Dichte $\frac{42,25 \,.\, 13,55496}{321,85} = 1,78$.

3) Die cubische Dichte des Pulvers. Diese entspricht dem Pulver sammt Poren und Zwischenräumen. Sie lässt sich gleich dem Scheffelgewichte des Getreides durch Wägen eines gemessenen Pulvervolumens wieder nach der Formel $\frac{g}{v}$ bestimmen.

100 ccm Pulver wiegen durchschnittlich 100 g, die cubische Dichte ist daher $= 1,0$.

Diese Zahl hat besonderen Werth für die bei der Explosion möglicher Weise eintretende Gasspannung, da im ersten Momente alle Explosionsproducte in dem vom Pulver eingenommenen Laderaume Platz finden müssen.

Die Explosionsproducte. *Menge und Zusammensetzung derselben.* Uebersicht.

Die früher angenommene Formel der Zersetzung des Pulvers: $2\,NO_2 . OK + S + 3\,C = K_2S + 2\,N + 3\,CO_2$, wurde zuerst durch die Untersuchungen von Bunsen und Schischkoff als irrig nachgewiesen.

Ein Jagdpulver mit 78,94 Proc. $NO_2 . OK$, 9,84 Proc. S, 7,69 Proc. C, 0,41 Proc. H, 3,07 Proc. O wurde theils als Mehlpulver in eine Messinghülse eingestampft, theils in Körnchen aus einem Kautschukschlauch in ein erhitztes Kugelrohr hinabfallen gelassen und verbrannt; das erzeugte Gas, mittelst eines Aspirators angesaugt, fing man in einer zusammenhängenden Reihe von Glasröhrchen, die nachher abgeschmolzen wurden, zur Analyse auf; der feste Rückstand im Verpuffungsrohr und der von den Gasen abgesetzte Pulverrauch wurden ebenfalls gesammelt und der Analyse unterworfen. Alles im Pulver vorhandene Kalium muss sich in diesem Rückstande, aller Stickstoff der Salpetersäure in dem Gase vorfinden. Wenn in einem Gramm Pulver 0,3068 g Kalium, im Pulverrückstand dagegen per Gramm 0,463 g Kalium gefunden werden, so ergiebt das Pulver an Rückstand $\frac{0,3068}{0,4630} = 66,3$ Proc. und reciprok 33,7 Proc. Gas, was sich aus dem Volumen- bezw. Gewichtsgehalte des Gases an Stickstoff nahezu ebenso berechnet.

Pulverrückstand. Derselbe wird gewogen, gelöst und von unverbrannter Kohle und Schwefel, die man erforderlichenfalls noch weiter, wie beim Pulver, trennen kann, abfiltrirt. Die Lösung kann dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht, gemessene Theile davon können zu den Einzelbestimmungen verwendet werden. Zuerst wird Kaliumsulfid durch Digeriren mit fein geschlämmtem Cadmiumcarbonat zersetzt, Kaliumcarbonat geht in Lösung, Cadmiumsulfid wird gebildet und durch verdünnte Essigsäure von dem Ueberschusse an Cadmiumcarbonat befreit, getrocknet und gewogen. Man kann den Gehalt an Sulfid auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Bestimmung des Schwefels als Schwefelsäure ermitteln. Das gebildete und schon vorhandene Kaliumcarbonat wird durch Fällung mit Manganchlorür, Glühen des gefällten Mangancarbonats und Wägen als Manganoxydoxydul bestimmt. Der

Schwefel des Kaliumhyposulfits wird in Silbersulfid übergeführt und als solches gewogen.

Kaliumsulfat bestimmt man durch Baryumchlorid, Kaliumsulfocyanid durch Eisenchlorid colorimetrisch.

Maassanalytische Bestimmungen des Kaliumsulfids und Kaliumhyposulfits durch Jodlösung, des Kaliumcarbonats und Hydrats durch Kohlensäurebestimmung und alkalimetrisch, des Kaliumsulfocyanids nach Volhardt mit Silberlösung würden die Untersuchung wesentlich erleichtern.

Das noch vorhandene Kaliumnitrat kann durch Zink und Eisen in alkalischer Lösung in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt werden.

Pulvergase. Das Kohlendioxyd wird durch Kalihydrat gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff absorbirt, letzterer dann maassanalytisch mit Jodlösung bestimmt oder auch vorher durch Kupfersulfat weggenommen; der Sauerstoff wird durch Kaliumpyrogallat aufgenommen. Kohlenoxyd könnte durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt werden. Sonst verpufft man es im Eudiometer mit dem Wasserstoff zugleich durch Sauerstoff, indem man zur Erleichterung der Entzündung elektrolytisches Knallgas beimischt. Aus dem neuerdings entstandenen und absorbirten Kohlendioxyd ergiebt sich das Kohlenoxyd, aus der Volumenverminderung der Wasserstoff. Es bleibt Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff, den man durch Explosion mit Wasserstoff hinwegnimmt. Er beträgt $^1/_3$ des Volumenverlustes. Nach Abzug des Sauerstoffs bleibt Stickstoff. Man könnte wahrscheinlich den bequemen Orsat'schen Absorptionsapparat (s. d.) ohne Anstand zur Analyse der Pulvergase verwenden, wenn man noch einen Absorptionsapparat für Schwefelwasserstoff, z. B. eine kleine Röhre mit titrirter Jodlösung, anfügte und schliesslich den rückständigen Stickstoff nach dem Trocknen durch einen Luftstrom über glühendes Kupferoxyd leitete und das aus dem beigemengten Wasserstoff gebildete Wasser bestimmte. Von Stickoxyd fand Bunsen keine Spur.

Bunsen's Analysenresultate waren folgende:

	Pulverrückstand Proc.	Pulverrauch Proc.
$SO_2(OK)_2$	56,62	65,29
$CO(OK)_2$	27,02	23,48
$SO_2.SK.OK$	7,57	4,90
Ka_2S	1,06	—
KaHO	1,26	0,33
KaCNS	0,86	0,55
$NO_2.OK$	5,19	3,48
C	0,97	1,86
S	Spur	—
$CO(ONH_4)_2$	Spur	—
Summa	100,55	99,89

	Das Gas	
	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.
CO_2	52,67	63,99
N	41,12	31,93
CO	3,88	3,02
H	1,20	0,06
SH_2	0,60	0,54
O	0,52	0,42
N_2O	Spur	Spur
Summa	100,00	99,96

Die Totalmenge betrug an Rückstand 68,06 Proc.,
an Gasen 30,55 "

1 g Pulver lieferte 193,1 ccm Gas bei 0° und 760 mm. CO_2 und N stehen im Volumverhältniss 5 : 4 und nicht, wie nach der alten Formel, 3 : 1. Diese Formel ergäbe auch nur 40,7 Proc. Rückstand und 59,3 Proc. Gase.

Man glaubte, diese von der alten Formel abweichenden Resultate würden nur durch den geringen Druck bei der Explosion bedingt, doch erhielt Karolyi, der das Pulver in eine Blechhülse einfüllte, die innerhalb einer evacuirten Bombe durch den galvanischen Strom zur Explosion gebracht wurde, keine wesentlich abweichenden Resultate.

Versuche von Noble und Abel. Die Druckfrage wurde schliesslich durch die im Auftrage der englischen Kriegsverwaltung durchgeführten Versuche von Noble und Abel definitiv entschieden. Sie brachten verschiedene Sorten Pulver von feiner bis zur gröbsten Körnung in einer dickwandigen, gussstählernen, in Oel gehärteten Bombe zur Explosion. Die Festigkeit derselben war so gross, dass sie selbst widerstand, wenn der ganze Hohlraum mit der Ladung erfüllt war, die dann bis zu 1 kg betrug. Es wurden stets ganze Reihen von Experimenten durchgeführt, bei denen die Ladung von $^1/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ des ganzen Fassungsraumes gesteigert ward. Die Zündung erfolgte auch hier durch einen galvanisch erglühenden Platindraht.

Zur Entnahme des Gases diente eine enge Bohrung, welche durch ein conisches Niederschraubventil abgeschlossen und mit einem Schlauchstück zur Ableitung des Gases nach einem Gasometer oder direct nach dem Eudiometer versehen war. Man kann auch die ganze Bombe unter die Glocke eines Gasometers bringen und dann das Ventil von aussen öffnen, wobei man sicher ist, das ganze entwickelte Gasvolumen zur Messung und Analyse zu erhalten. Eine dritte Bohrung diente zur Aufnahme des sogenannten Crushers, zur directen Bestimmung der höchsten Gasspannung und der Brisanz, s. u.

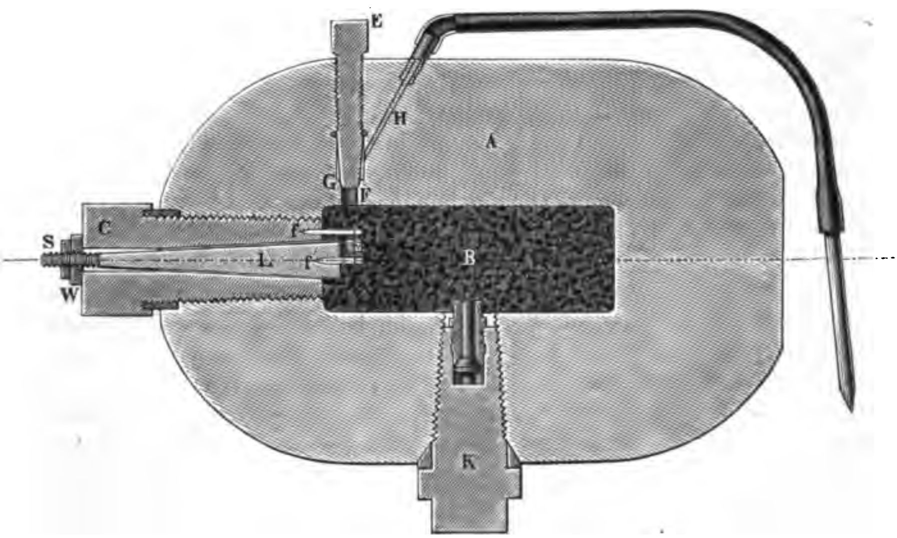
Die Bestimmung der Pulvermenge, des Pulverrückstandes, der erzeugten Gasmenge erfolgte einfach mittelst Wägung.

Man bestimmte *a*, Gewicht der leeren, *b*, der mit Pulver gefüllten Bombe. Dies Gewicht darf sich durch die Entzündung nicht verändern. Lässt man dagegen das Gas ausströmen, so vermindert sich das Gewicht zu der Grösse *c*.

$b - a =$ Gewicht des Pulvers,
$c - a =$ „ „ Pulverrückstandes,
$b - c =$ „ „ Pulvergases.

Das Volumen des letzteren kann natürlich auch im Gasometer gemessen werden. Der Apparat gewährt ferner noch den Vortheil, dass man durch unmittelbare Uebertragung desselben nach der Explosion in einen calorimetrischen Apparat (oder auch durch vorheriges Einsenken) die erzeugte Wärmemenge genau bestimmen kann. Es ist selbstver-

Fig. 114.



A ist die Bombe; *B* die Bohrung zur Aufnahme des Pulvers; *C* eingeschraubter conischer Pfropf, zum Laden und Entleeren; *L* umgekehrt conischer, eingeschliffener Einsatz, durch Schraube *S* mit Kautschukscheibe *W* gehalten, von *C* durch feinstes Postpapier isolirt; *f* und *f'* Stifte in *C* und *L* eingesetzt, tragen Zünddraht und Zündpatrone; *F* Gasbohrung; *G* Abschlussventil; *H* Gasableitungsrohr; *K* Crusherapparat.

ständlich, dass man das Gefäss des Calorimeters, die Bombe, das Gas, den Pulverrückstand u. s. w. nach ihren Gewichten und specifischen Wärmen[1]) auf Wasser umrechnen muss. Man notirt die Zeit, welche verläuft, bis die Thermometer den höchsten Stand einnehmen, und beobachtet, um wie viel sie in derselben Zeit wieder sinken. Addirt man die dadurch repräsentirten Calorien, so hat man den Einfluss der Abkühlung eliminirt.

[1]) Das Gas nach der specifischen Wärme bei gleichbleibendem Volum.

Die durchschnittlichen Resultate der zahlreichen Experimente waren etwa folgende. Im Augenblick der Explosion nimmt per Gramm oder Cubikcentimeter Pulver der Rückstand ein Volumen von 0,6 ccm, die Gase von 0,4 ccm ein. Da das Gewicht des Rückstandes etwa 57 Proc., das der Gase 43 Proc. des Pulvers ausmacht, besitzen Rückstand und Gase in diesem Augenblick die ungefähre Dichtigkeit des Wassers. 1 g Pulver liefert 280 ccm permanente Gase von 0° C. und 760 mm Barometerstand. Bei dieser Temperatur nimmt der Rückstand nur 0,3 ccm Raum ein, einer Dichte von 1,40 entsprechend. Die Gase müssen in 0,7 ccm Platz nehmen. Die Spannung ist daher nach der Erkaltung noch immer 400 Atmosphären, natürlich vorausgesetzt, dass der ganze Laderaum gefüllt war.

Untersuchung des Rückstandes. Der Rückstand war noch etwa $1^1/_2$ Minuten nach der Explosion flüssig, was sich durch ein mehrfaches Umstülpen der Bombe an der Form des Rückstandes nachweisen liess. Er war ungemein fest und musste meist ausgestemmt werden. Um seine Oxydation zu vermeiden, wurde er in einer Atmosphäre von Stickgas gepulvert und innig gemischt zur Analyse genommen. Es wurde bestimmt: Wasser durch Trocknen im Wasserstoffstrom bei 300° C., Kohlenstoff- und Schwefelrückstand durch Auflösen in gekochtem destillirtem Wasser und Filtriren. Der Schwefel wurde mit Salpetersäure, Bikaliumpyrochromat und Kaliumchlorat zu Schwefelsäure oxydirt und durch Baryumchlorid bestimmt. Kaliumsulfid wurde durch Digestion mit Kupferoxyd und Oxydation des Schwefels des Kupfersulfids zu Schwefelsäure, Kaliumsulfat durch Kochen eines Theils des Filtrats mit Salzsäure, um Sulfite und Hyposulfite zu zerlegen, dann Fällung durch Baryumchlorid, Kaliumhyposulfit nach Neutralisation eines anderen Theils mit Essigsäure durch Stärkekleister und titrirte Jodlösung ermittelt, Kaliumsulfocyanid colorimetrisch mit Eisenchlorid. Da auch Kaliumhyposulfit auf Eisenchlorid wirkt, so rechnet man nur den Zusatz von letzterem, der vom Anfangen der Rothfärbung bis zur höchsten Intensität derselben verbraucht wird. Ein gleiches Volumen der Eisenchloridlösung wurde mit einer titrirten Lösung von Kaliumsulfocyanid versetzt, bis dieselbe Färbungsintensität erzielt war. Die hierzu verbrauchte Menge ist der des KaCNS im Pulverrückstande gleich.

(Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd.) a) Nachdem Kaliumsulfid durch Kupferoxyd zersetzt, wurde das so gebildete, das schon vorhandene Kaliumhydroxyd und das Kaliumcarbonat durch Manganchlorür gefällt, aus dem Niederschlage nach dem Filtriren u. s. w. durch Glühen Manganoxyduloxyd gebildet, und dieses gewogen. Mn_3O_4 entspricht 6 K.

b) In einer gleichen Probe wurde das gefällte Mangancarbonat durch Säure zersetzt und das Kohlendioxyd in Absorptionsröhren mit Natronkalk aufgefangen [1]). Das Kaliumsulfid und damit auch das daraus ge-

[1]) Will man den Rückstand direct in einem Kolben mit Säure zersetzen, so muss man, um den Schwefelwasserstoff zu absorbiren, ein Röhrchen mit Bimsstein einschalten, der mit Kupfersulfat getränkt und geglüht ist. In gleicher

bildete Kaliumhydroxyd war bekannt; das Kaliumcarbonat wurde aus dem zweiten Experimente gefunden, die noch bleibende Differenz entsprach dem im Pulverrückstande vorhandenen Kaliumhydroxyd. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass weniger Kalium aus dem Manganoxyduloxyd gefunden wird, als dem Kaliumcarbonat und dem aus dem Schwefel nach der Formel K_2S berechneten entspricht; dann ist ein Polysulfuret vorhanden; man berechnet aus dem Kalium umgekehrt das Kaliumsulfid und was dann an Schwefel im Ueberschuss ist, wird als freier Schwefel bezeichnet. Ammoniak als Carbonat wurde durch Destillation alkalimetrisch ermittelt. Kaliumnitrat wurde aus dem Destillationsrückstande bestimmt, der mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit Zinkblech eine Woche stehen gelassen, alkalisch gemacht und destillirt wurde. Das aus dem Kaliumnitrat gebildete Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch. — Der Totalkaligehalt wurde als Bikaliumsulfat durch Abdampfen gefunden. Es waren etwa 4 g Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure angesäuert, erwärmt, mit Ammoniak neutralisirt, um Eisentrihydroxyd zu fällen, abfiltrirt, zur Trockne gebracht und geglüht.

Untersuchung der Gase. Diese wurde durch die grössere Menge, die zu Gebote stand, erleichtert. Sie wich nur darin von der Bunsen-Schischkoff'schen Methode ab, dass in der einen Portion Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff gleichzeitig durch eine Kalikugel absorbirt wurden, während man in einer anderen Menge zuerst den Schwefelwasserstoff durch Kupfersulfat hinwegnahm und dann erst die Absorption des Kohlendioxyds ausführte. — Aus der grossen Reihe der Resultate hebt Ref. ein Beispiel, und zwar das sogenannte Kiesel- (Pebble) Pulver heraus, welches für schwere Geschütze benutzt wird und aus zugerundeten Bruchstücken von Pulverpresskuchen besteht. Es ergab bei der Analyse $NO_2.OK$ 74,67 Proc., $SO_2(OK)_2$ 0,09 Proc., S 10,07 Proc., C 12,12 Proc., H 0,42 Proc., O 1,45 Proc., Asche 0,23 Proc., H_2O 0,95 Proc.

Ferner seien die Producte, wie sie sich beim höchsten Druck bildeten, wo die Ladung $^9/_{10}$ des Laderaumes füllte, mitgetheilt. Man erhielt 57,33 Proc. festen Rückstand und 42,67 Proc. Gase. Die Zusammensetzung des ersteren ist in Gewichtsprocenten, der Gase in Volumprocenten gegeben.

	Rückstand, Gew.-Proc.		Gase, Vol.-Proc.
$CO(OKa)_2$	64,20	CO_2	51,75
$SO_2(OKa)_2$	9,13	CO	10,87
$SO_2SKa.OKa$	13,27	N	32,72
Ka_2S	3,83	SH_2	2,13
KaCNS	0,57	CH_4	0,68
$KaNO_3$	0,43	H	0,85
$KaNO_2$	0,12		
$CO(NH_4O)_2$	8,45		

Art wird Schwefeldioxyd aus dem Kaliumhyposulfit durch ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd zurückgehalten. Eine Elimination beider durch Zusatz von Jod würde Jodwasserstoff übergehen lassen.

Gegen die Bunsen-Schischkoff'sche Analyse fällt der Gehalt an Kaliumhyposulfit und der geringe an Kaliumsulfat, dagegen das Ueberwiegen des Kaliumcarbonats und des freien Schwefels auf. Unter sich weichen übrigens die Analysenresultate, theils nach dem angewendeten Pulver, theils nach der Füllung des Laderaums und dem daraus resultirenden Drucke ebenfalls wesentlich ab, ohne indessen eine bestimmte Regelmässigkeit zu zeigen. Am plausibelsten erscheint daher noch die Annahme von Berthelot, dass bei der Explosion die Elemente sich nach der Anordnung zu gruppiren streben, bei welcher sie die meiste Verbindungswärme liefern, was ihnen aber dadurch unmöglich gemacht wird, dass ein Theil durch Condensation aus dem Kreise der Action heraustritt. Die Theorie der Kaliumsulfidbildung mag ganz richtig sein, es kann wirklich in einem Momente existiren, wird aber durch localen Sauerstoffüberschuss zu Kaliumsulfat verbrannt oder in andere Kaliumverbindungen umgewandelt.

Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers (und der Explosivstoffe überhaupt). *Uebersicht.* Die Leistungsfähigkeit lässt sich ermitteln:

a) theoretisch, aus der producirten Wärmemenge mit Berücksichtigung des erzeugten Gasvolumens. Die Gasspannung wird hieraus und aus der theoretisch berechneten Temperatur abgeleitet. Letztere wird durch den Versuch meist niedriger gefunden;

b) praktisch, mittelst der Pulverproben und durch chronoskopische Messungen. Gleichzeitig wird die Gasspannung oder Brisanz direct ermittelt.

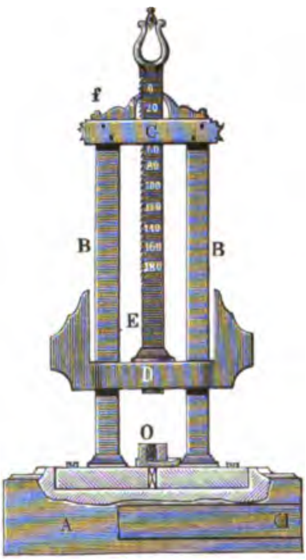
1) *Calorimetrische Versuche.* Aus diesen wird der absolute Wärmeeffect der Gewichtseinheit Explosivstoff gefunden und daraus die Arbeitsgrösse berechnet. Nach dem Gesetz der Aequivalenz der Kräfte ist 1 kg Cal. = 424 kgm. Nach Bunsen liefert 1 kg seines Pulvers 619,5 Cal., vermag also 262668 kgm zu leisten. Da indessen sicher nicht alle Wärme in mechanische Kraft umgesetzt wird, jedenfalls aber um so mehr, je grösser die Menge der gebildeten expandirbaren Gase ist, so schlägt Berthelot vor, das von der Gewichtseinheit bei der Explosion gebildete Gasvolumen (bei 0° C. und 760 mm Barometerstand) mit den erzeugten Calorien zu multipliciren, um so für die Beurtheilung der Explosivstoffe Vergleichszahlen zu berechnen. 1 kg Kriegspulver giebt 225 Liter Gas und 622,5 Cal.; 1 kg Nitroglycerin 710 Liter Gas und 1282 Cal., 1 kg Schiesswolle 810 Liter Gas und 700 Cal. Diese drei Explosivmittel verhalten sich also in ihrer Wirkung wie 140100 : 910200 : 577000 oder einfacher wie 1 : 6,5 : 4,1, Zahlen, die einigermaassen mit den praktisch gefundenen Zahlen, z. B. beim Steinsprengen, übereinstimmen.

In gleicher Art kann man den höchsten Gasdruck im Moment der Explosion berechnen, nur muss man ausser dem absoluten Wärmeeffect auch die Zusammensetzung der Explosionsproducte, die specifischen

Wärmen derselben und das Volumen des festen Rückstandes im Moment der Explosion mit in Rechnung ziehen. Aus dem gefundenen absoluten Wärmeeffect berechnet man den pyrometrischen, d. h. die höchst mögliche Temperatur in bekannter Art, indem man sich sämmtliche Wärme auf die Verbrennungsproducte übertragen denkt. Man erhält einen Bruch, dessen Dividend der absolute Wärmeeffect, dessen Divisor eine Summe ist, die man durch Multiplication der einzelnen Verbrennungsproducte mit ihren specifischen Wärmen und Addition der gefundenen Grössen erhält. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die specifische Wärme der Gase bei freier Ausdehnung grösser ist, als wenn ihr Volumen bei der Erwärmung unverändert bleibt. Ist so die höchste Temperatur gefunden, so kann man leicht nach dem Gesetze der Ausdehnung der Gase durch die Wärme das Volumen berechnen, welches die entwickelten Gase bei freier Ausdehnung einnehmen würden, und daraus umgekehrt den Druck, welchen sie ausüben, wenn sie sich in dem Raume eingeschlossen befinden, welcher ihnen vom Pulverraume durch den gleichzeitig gebildeten Rückstand übrig gelassen wird. Ein Beispiel wird dies erläutern. Der absolute Wärmeeffect des Pulvers sei wie oben 619,5, die Summe der mit ihren specifischen Wärmen bei freier Ausdehnung multiplicirten Verbrennungsproducte 0,2068, bei gleichbleibendem Volum 0,1854, dann ist $\frac{619,5}{0,2068} = 2993^{\circ}$ C., und $\frac{619,5}{0,1854} = 3340^{\circ}$ C. Letztere Temperatur ist beim Verbrennen des Pulvers im Gewehr, wenigstens im ersten Augenblicke, maassgebend. Die producirten 193,1 ccm Gas von 0° C. aus 1 g Pulver werden dadurch zu $193,1\,(1 + 3340 . 0,00366)$ ausgedehnt werden. 1 g Pulver nimmt einen Raum von 1,037 ccm ein (mit den Zwischenräumen), es hinterlässt 0,6806 g Rückstand, der bei der Explosionstemperatur ein specifisches Gewicht von 1,5 besitzen soll. Es bleibt für das Gas 0,583 ccm und die Spannung des erhitzten Gases ist daher 4380 Atmosphären. So sinnreich diese Berechnung, so beruht sie doch vielfältig auf ungenügend bewiesenen Annahmen. Es ist z. B. ziemlich sicher, dass die specifische Wärme bei höheren Temperaturen zunimmt, was natürlich die zu erzielende Temperatur herabsetzt. Noble und Abel fanden z. B. bei ihren oben erwähnten Bombenversuchen, dass der Platinzünddraht eben zu schmelzen anfing, was auf eine Temperatur von höchstens 2200° C. deutet. Es ist ferner wahrscheinlich, dass der Explosionsrückstand bei dieser Temperatur sich stärker ausdehnt und einen kleineren Raum für das Gas zurücklässt. — Indem Noble und Abel ihre zahlreichen durch directes Experiment mit dem sogenannten Crusher (s. u.) gefundenen Zahlen mit den nach Bunsen berechneten verglichen, kamen sie auf eine Explosionstemperatur von 2231° C., eine mittlere specifische Wärmegrösse von 0,3094, auf einen Gasraum von 0,4 ccm per 1 g Pulver und einen Maximaldruck von 6400 Atmosphären bei voller Ladung ihrer Bombe.

2) *Pulverproben.* Uebersicht. Die wirklich bei der Explosion geleistete mechanische Arbeit kann ausgedrückt werden α) durch $m \cdot h$, d. h. Masse × Hubhöhe, β) durch $\frac{m \cdot v^2}{2g}$, d. h. Masse × Geschwindigkeit. Da man der Masse, um sie auf eine gewisse Hubhöhe zu heben, eine bestimmte Geschwindigkeit im Anfange ihres aufsteigenden Laufs ertheilen muss, die sie beim Herabfallen wieder erreicht, wenn sie an ihren Ausgangspunkt zurückgekommen ist, so können beide Ausdrucksweisen in einander umgerechnet werden. Es ist ferner die Bewegungsgrösse, welche der Kugel und dem Geschütz mitgetheilt wird, dieselbe, es kann daher auch der sogenannte Rückstoss zur Bestimmung verwendet werden. Man kann ferner auch die Bewegungsgrösse, welche der Kugel mitgetheilt wurde, auf eine viel grössere Masse übertragen und so eine leichter messbare Hubhöhe bezw. Geschwindigkeit erzielen. Da die Explosionsgase nicht allein durch ihren anfänglichen Druck, sondern auch durch ihre Expansion Arbeit leisten, so wird die Arbeitsgrösse um so bedeutender ausfallen, je mehr der Apparat die Ausnutzung der Expansion gestattet. Die Messung der Geschwindigkeit einer aus einem Geschützlaufe abgefeuerten Kugel in der ersten Secunde giebt die der Praxis conformsten Daten. Ref. führt eine Anzahl der in den Pulverfabriken und Militärlaboratorien üblichsten Pulverproben an, welche auf den eben summarisch angedeuteten Principien beruhen.

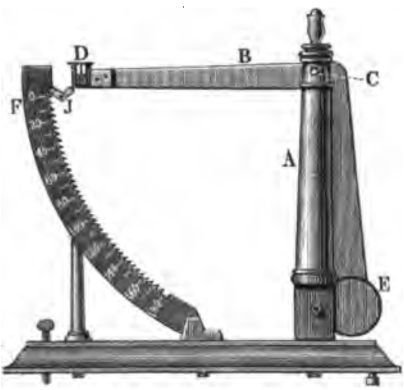
Fig. 115.



a) Directe Bestimmung der Hubhöhe. Der in der Pulverfabrik von Mayr in der Nähe von Graz früher angewendete Apparat, Fig. 20, mit dem Ref. selbst mehrfach gearbeitet hat, besteht aus zwei vertical stehenden Leitschienen *BB*, die auf einer Unterlage *A*, einem Holzkästchen, befestigt und oben durch den Steg *C* zusammengehalten sind. Auf diesen Schienen gleitet ein schweres Eisenstück *D*, mit einem Leitstabe *E* verbunden, leicht nach aufwärts, das Zurückfallen wird durch den auf dem Stege *C* befestigten Sperrkegel *f* verhindert, der in die Zähne des Leitstabes eingreift und den man auslösen muss, um das Gewicht herunter zu lassen. Die Pulverladung, am besten 1 g, bei kräftigeren Explosivmitteln vielleicht $^1/_2$ g, wird in einem kleinen dickwandigen Probirmörser *O* untergebracht, der mit einem vierkantigen Zapfen in

eine Aussparung des Bodenbrettes eingesetzt wird, die zwischen den beiden Leitschienen gelegen ist. Durch ein seitliches Zündloch wird beim Laden zuerst eine sogenannte Stoppine [1]) eingeschoben, darauf die Pulverladung hineingegeben, und, falls diese den Mörser nicht ganz füllt, eventuell noch ein Baumwollpfropf aufgesetzt. Auf dem eingesetzten Mörser ruht das Gewicht mit einer kreisrund abgedrehten Fläche. Sobald nun durch die Stoppine sich das Pulver entzündet, wird das Gewicht auf eine gewisse Höhe geschleudert, dort aber durch den im Moment des Stillstehens des Gewichtes einfallenden Sperrkegel festgehalten. Jedem Sperrzahn gegenüber befindet sich ein Strich der Gradabtheilung, welche die Intensität der Pulverwirkung ergiebt. Wenn das Gewichtsstück z. B. 5 kg wöge und jeder Grad 1 mm Höhe hätte, so würden 200⁰ der Arbeitsleistung von 1 kgm entsprechen.

Fig. 116.



b) Die W a g n e r'sche P u l v e r p r o b e, Fig. 116, beruht auf Reactionswirkung. Zwischen zwei Säulen *A* ist ein Winkelhebel *B* mittelst seiner Achse *C* auf zugerundeten Schneiden drehbar eingesetzt. Auf dem horizontalen Arme desselben ist der kleine Probirmörser *D*, in eine Hülse eingeschoben, befestigt; der verticale Arm trägt dagegen ein schweres linsenförmiges Gewicht *E*. Der horizontale Arm bewegt sich längs des Quadranten *F*, mit Sperrzähnen und Gradeintheilung. In diese Zähne fällt der neben dem Probemörser hängende Sperrkegel *J* ein und hindert das Zurückgehen des Winkelhebels. Die abgewogene Pulverladung wird in den Probirmörser gebracht und durch eine von oben eingeschobene Stoppine entzündet. Der Rückstoss hebt durch Vermittelung des Winkelhebels das Gewicht auf eine bestimmte Höhe, die am Gradbogen abgelesen wird.

c) Von diesen r e i n e m p i r i s c h e n P r o b e n erwähnt Ref. noch die von M e l s e n s, bei welcher der Pulvermörser auf die Platte eines Metallaräometers mit grossem Schwimmgefäss aufgesetzt und die Pulverleistung aus der Tiefe, bis zu welcher der Aräometerstiel durch den Rückstoss eintaucht, beurtheilt wird; ferner die F e d e r p r o b e, bei welcher der Lauf einer kleinen Pistole sich an den einen Arm einer zangenartig gebogenen Feder, die Mündung an den anderen Arm stützt, und so Stoss und Rück-

[1]) Dies ist ein starker Baumwollen- oder Wollenfaden, der zuerst mit einer concentrirten Salpeterlösung gekocht, dann mit feingeriebenem Pulverbrei eingerieben und getrocknet ist. Die Stoppine muss hinreichend steif sein, um beim Einschieben in das Zündloch nicht umzuknicken.

stoss in der Oeffnung der Feder gleichzeitig zur Wirkung kommen. — Alle diese empirischen Pulverproben sind nur zur Vergleichung von einander in der Explosionsart sehr nahestehenden Producten, also z. B. zur Controle der Fabrikation eines und desselben Pulvers, geeignet, wo man darauf sieht, dass es bei demselben Gewicht stets gleichviel „schlägt". Sie lassen sofort im Stich, wenn es sich z. B. um die Vergleichung eines rasch und eines langsam verbrennenden Pulvers handelt. Letzteres wird z. B. im Wagner'schen Apparate sehr wenig wirken, weil die Gase mit geringer Geschwindigkeit aus der weiten Mörsermündung entweichen und daher geringen Rückstoss verursachen.

d) Wesentlich rationeller ist die Anwendung des ballistischen Pendels. Aus einem kleinen Geschütz wird mit einer bestimmten Pulvermenge eine Kugel von bekanntem Gewicht gegen ein vielmal schwereres Pendel, d. h einen an eisernen gekreuzten Stangen aufgehängten schweren Holzblock, der mit einer dicken Eisenplatte an der Vorderseite bedeckt ist, abgeschossen. Die auftreffende Kugel bringt das Pendel zum Ausschwingen; die Höhe, welche es erlangt, wird durch eine daran befestigte Spitze in einer mit Wachs gefüllten, gebogenen Rinne eingezeichnet. Man kann als Wirkungsgrösse des Schusses die Masse des Pendels und der Kugel multiplicirt mit der erreichten verticalen Höhe annehmen, man kann aber auch aus dieser Höhe die Geschwindigkeit, mit der sich die vereinigten Massen im Moment des Auftreffens bewegten, und daraus die Geschwindigkeit der Kugel berechnen. Aufsteigende und fallende Körper haben bekanntlich in jedem Punkte ihrer Bahn dieselbe Geschwindigkeit. Die Gesetze des freien Falles lehren aber auch, aus dem durchfallenen Raume s die Endgeschwindigkeit v abzuleiten mit Hülfe der bekannten Constante $g = 9{,}8$ m, der Fallgeschwindigkeit am Ende der ersten Secunde. $v = \sqrt{2gs}$.

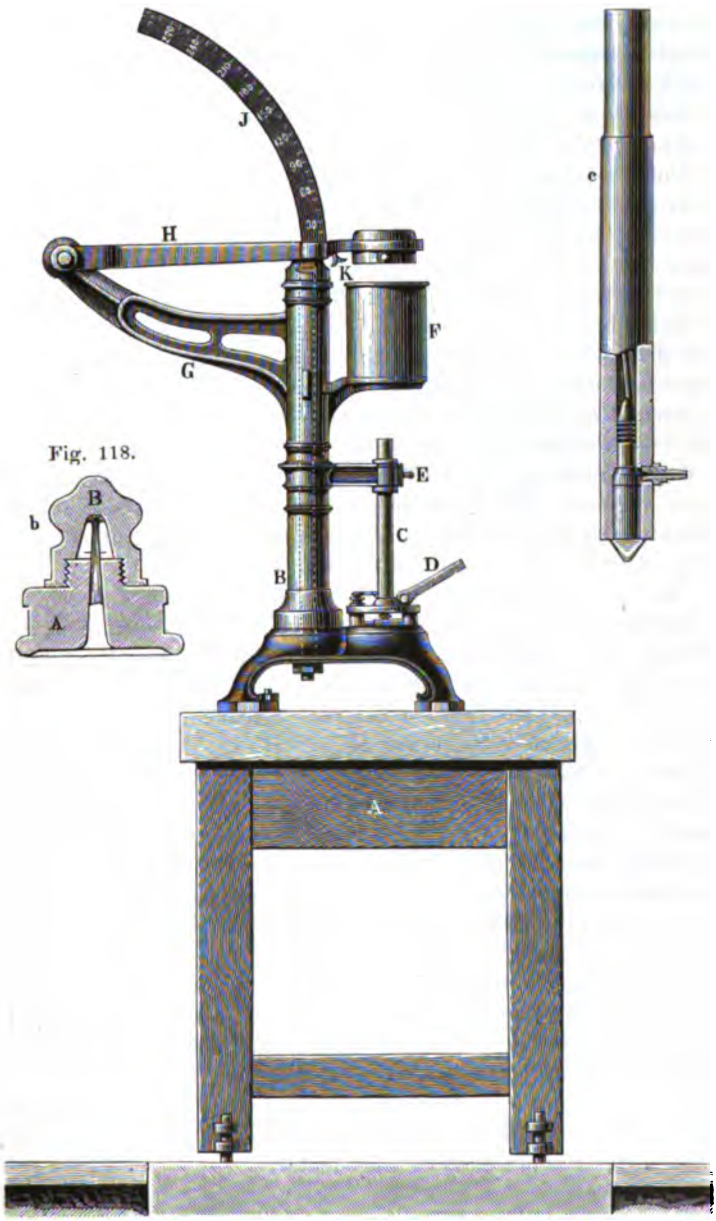
Beispiel. Das Pendel wiege 498 kg, die Kugel 2 kg; ihre Massen zusammen 500 kg; das Pendel steige auf 0,205 m Höhe, so ist die Wirkungsgrösse 102,5 kgm, die Geschwindigkeit der vereinigten Massen aber $\sqrt{2 . 9{,}8 . 0{,}205} = \sqrt{4{,}018} = 2.004$ m per Secunde; die der Kugel vor dem Auftreffen war daher 500 m per Secunde. Anstatt die Kugel auf das Pendel einwirken zu lassen, kann man auch das Geschütz pendelartig aufhängen und aus dem Rückstoss nach obigen Angaben die Wirkungsgrösse berechnen.

e) Im Principe mit dem ballistischen Pendel übereinstimmend, indessen ungemein viel handlicher und sehr sinnreich, auch zur gleichzeitigen Ermittelung der höchsten Gasspannung construirt, ist die Pulverprobe von Uchatius. Ref. giebt den Apparat nach den neuesten Verbesserungen, wie er derzeit im Laboratorium des technischen Militärcomités in Wien in regelmässiger Anwendung steht.

In Fig. 117 ist A ein fester Tisch, auf dem der Apparat mittelst seines Dreifussträgers festgeschraubt ist. Auf der Bodenplatte ist vertical

stehend eine kräftige Säule *B* angeschraubt. Daneben steht ein gezogener Pistolenlauf *C*, in welchem die Pulverladung zur Entzündung

Fig. 117. Fig. 119.



kommt. Er lässt sich am unteren Ende durch einen excentrischen Hebel *D* festklemmen und wird ausserdem an seinem oberen etwas abgedrehten Ende durch einen horizontalen Arm *E* der Säule *B* in genau verticaler Stellung erhalten.

Statt des gewöhnlich gebrauchten Pistolenlaufs kann auch ein gleichfalls gezogener Musketenlauf angewendet werden, in welchem Falle natürlich Säule *B* entsprechend verlängert werden muss. An der Säule *B* ist ferner ein zweiter kurzer Arm angebracht, der eine in der Mitte durchbohrte Metallscheibe und ein cylindrisches Blechgefäss *F* trägt. Die Durchbohrung lässt zwar die Kugel, nur wenig indessen vom Pulvergasstrome hindurch; das Blechgefäss dient zum Auffangen etwa zurückspritzender Kugelfragmente. Die Säule *B* trägt weiter noch einen dritten, langen und kräftigen Arm *G*, an dessen Ende mittelst einer in Lagern liegenden Achse der Receptorarm *H* drehbar angebracht ist. Dieser hat die Rolle des ballistischen Pendels zu spielen. Er trägt an seinem freien Ende den Receptor für die Kugel, der in Fig. 118 a. v. S. in etwas grösserem Maassstabe und im verticalen Durchschnitt gegeben ist. Derselbe besteht aus einem Untertheil *A* von bestem Gussstahl, schlank conisch durchbohrt, und dem abschraubbaren Obertheil *B*; die Kugel muss, indem sie sich durch die Bohrung durchdrängt, ihre ganze Arbeitsgrösse an den Receptor abgeben. Die deformirte Kugel wird durch Abschrauben von *B* entfernt. Der Receptorarm umfasst den Receptor am Untertheile zangenartig. Der Receptor wiegt 3,17 Pfund [1]).

An der Säule *B* ist endlich noch der Quadrant *J* angebracht, mit Sperrzähnen am convexen Bogen. Er wird vom Receptorarm gabelartig umfasst. Der Sperrkegel *K* endlich verhindert das Zurückfallen des durch den Schuss nach aufwärts bewegten Receptorarms. Der Lauf (Fig. 119 a. v. S.) ist ein gussstählerner gezogener Pistolenlauf mit einem Zündhütchenpiston, oben etwas abgedreht, um den oberen Halter überzuschieben. Es ist ein Hinterlader, die Kugel ein Ogivalgeschoss mit Führungsringen, aus Blei gepresst und genau von 400 Gran, besser 25 g Gewicht. Nachdem der Lauf sorgfältig ausgewischt, wird die Kugel von hinten mittelst einer Art kurzen Ladestocks bis zum Anfange der Züge eingeschoben und fest in die Züge eingetrieben. Darauf kommt die sehr genau abgewogene Pulverladung (14 Gran, besser wohl 1 g); sie reicht bis zur Erweiterung der Bohrung. Der Abschluss erfolgt durch Einführen eines gut eingeschliffenen Stahlstempels von $^1/_4$ □″ Querschnitt (178 qmm), der an seinem nach aussen gewendeten Ende in einen Meissel ausläuft, dessen Schneide halbmondförmig gekrümmt ist und durch zwei unter einem Winkel von 60° gegen einander geneigte Flächen gebildet wird. Die Schneide ruht auf einem eben abgehobelten Streifen von gegossenem Zink, etwa 2″ breit, 0,416″ dick und 5″ lang. Er ist in der Hauptzeichnung angedeutet.

---

[1]) Das Wiener Pfund hat 560 g.

Nachdem der geladene Lauf an seinen Platz gebracht, festgestellt und mit Zündhütchen versehen ist, erfolgt das Abfeuern mittelst eines gewöhnlichen am Gestell angebrachten Flintenschlosses, welches in der Zeichnung weggelassen wurde. Man zieht den Hahn mittelst einer Schnur von einem Nebenlocale aus ab, um vor jedem Unfall sicher zu sein. Die Kugel trifft den Receptor, theilt diesem ihre Bewegung mit und hebt ihn auf eine bestimmte Höhe, auf der er durch das Einfallen der Sperrklinke festgehalten wird. Man hat dann nur die empirische Gradabtheilung abzulesen. Wäre der Arm gewichtslos oder sein Gewicht gegen den des Receptors zu vernachlässigen, so könnte man die Wirkungsgrösse des Pulvers direct aus den bekannten Gewichten des Receptors und der Kugel und der erreichten verticalen Hebung ableiten, und nach oben gegebener Formel wieder umgekehrt die anfängliche Kugelgeschwindigkeit berechnen. Uchatius hat es vorgezogen, durch den Versuch selbst die den erreichten Graden entsprechende Kugelgeschwindigkeit zu bestimmen. Hierzu wurde der Apparat umgelegt, so dass der Lauf horizontal stand, und der Receptor entfernt. Es stand eine Dampfmaschine zu Gebote, die einen sehr regelmässigen Gang hatte. Durch Regelung des Dampfzutritts konnte man es leicht dazu bringen, dass ihr Schwungrad hundertmal per Minute umlief, was sich leicht durch einen Tourenzähler oder ein Secundenpendel erkennen liess. An der Peripherie des Rades, senkrecht zu dessen Ebene, war ein Ring von steifem Papier befestigt. Bei stillstehendem Schwungrade muss die abgefeuerte Kugel diesen Papierring an zwei auf demselben Durchmesser liegenden Punkten durchbohren [1]). Wenn aber derselbe Versuch während der Umdrehung des Rades wiederholt wird, dreht sich der Ring, während die Kugel den Raum längs des Durchmessers durcheilt, etwas weiter. Zieht man vom ersten Kugelloche einen Durchmesser, so ergiebt sich ein Abstand von dem zweiten Kugelloche, der als Maass der Zeit dienen kann, welche die Kugel zum Durchlaufen des Durchmessers braucht. Das Schwungrad habe 5 m Durchmesser, also 15,7 m Umfang, oder bei 100 Umdrehungen per Minute eine Peripheriegeschwindigkeit von 26,16 m per Secunde. Der gefundene Abstand sei 0,25 m, welchen Raum die Schwungradsperipherie in 0,00955 Secunden durchläuft; dieselbe Zeit braucht aber auch die Kugel zum Durcheilen des Durchmessers von 5 m; sie hat also eine Geschwindigkeit von 522 m per Secunde. Man könnte nach diesen Daten die Eintheilung des Quadranten gleich in Metern der Kugelgeschwindigkeit ausdrücken. Man zieht es vor, folgende Tabelle, die durch zahlreiche Versuche festgestellt wurde und die abgekürzt mitgetheilt ist, anzuwenden.

Die grösste Differenz betrug bei 50 Schüssen 2,7 Proc. der Geschossgeschwindigkeit.

---

[1]) Die Kugel geht bekanntlich durch die gleichzeitig darauf wirkende Schwerkraft in einer Parabel. Diese kleine Abweichung lässt sich leicht in Rechnung ziehen.

Grade des Apparates	Kugelgeschwindigkeit in Fuss[1]) per Secunde	in Meter
30	395	124,8
40	452	192,9
50	510	161,2
60	567	179,2
70	612	193,4
80	643	203,2
90	673	212,7
100	704	222,5
150	826	261,1
200	920	290,8
250	991	312,9
270	1020	323,2

3) *Brisanzbestimmung.* Diese, gleichzeitig mit der Pulverprobe ausgeführt, erfolgt durch Abmessen der Kerbenlänge, welche der vom Gasdruck nach abwärts getriebene Meissel hervorgebracht hat. Auf einer ähnlichen Platte hat man mit demselben Meissel durch allmälig steigende Belastung mittelst eines Hebels Kerben in verschiedener Länge erhalten. Zur Prüfung des Zinks bedient man sich eines Fallwerks, das auf den durch eine Metallkappe geschützten Meisselkopf herabfällt. Man kann statt dessen auch den Meissel direct in den Fallklotz einsetzen. Derselbe gleitet zwischen zwei Säulen, die mit einer Fuss- oder Metertheilung versehen sind. Der Fallklotz wiegt sammt eingesetztem Meissel 1 kg; aus 12″ = 30 cm Höhe herabfallend, muss er eine Kerbe von 0,475 bis 0,480″ = 1,188 bis 1,220 cm Länge ergeben, wenn das Zink die richtige Härte besitzt.

Bei ruhender Last	Kerbenlänge	Gasspannung
4 Ctnr.	0,200″	125 Atmosph.
14 „	0,425″	438 „
24 „	0,580″	815 „
34 „	0,660″	1066 „
54 „	0,860″	1693 „
58 „	0,900″	1819 „

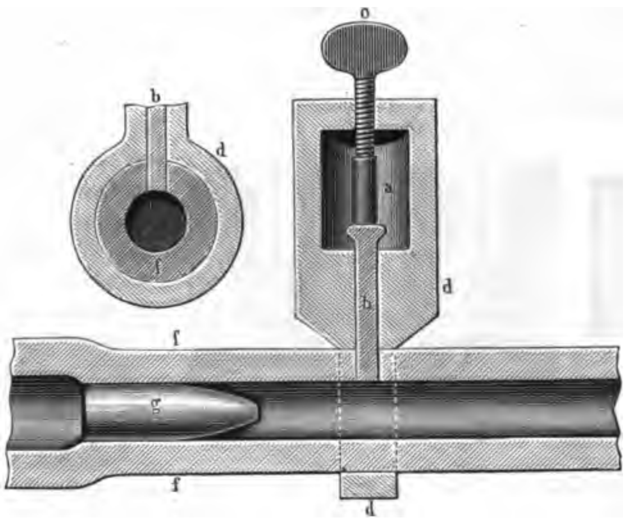
Diese Meisselbrisanzprobe ist von Rodman in Amerika auch zur Prüfung der Gasspannung in Geschützen angewendet worden, indem in diesen am Stossboden und an den Seitenwänden Bohrungen hergestellt und durch Meissel verschlossen wurden. Noble und Abel wendeten bei gleichen Versuchen die sogenannten Crusher-Apparate an, bei welchen ein weicher Kupfercylinder zwischen einem in die betreffende Bohrung eingeschliffenen Bolzen und einer eingeschraubten Widerlagsplatte mehr oder weniger zusammengedrückt wird. Indem man die Höhenverminde-

[1]) 1 Oesterr. Fuss = 0,31611 Meter.

rung misst und mit der durch directe Belastung erhaltenen vergleicht, erhält man ebenfalls die Gasspannung. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Spannung keineswegs am Stossboden am grössten ist, sondern, bis auf ca. $^1/_4$ der Lauflänge zu- und von da erst wieder abnimmt. Es entspricht dies der rasch zunehmenden Verbrennung des Pulvers und der Raumvermehrung durch das in Bewegung gesetzte Geschoss. Bei den, durch Auftreiben genau gedrehter, etwas erwärmter Ringe von Stahl auf die Kernseele erzeugten Ringgeschützen kommt man den gefundenen Spannungsgesetzen nach Möglichkeit nach:

Dieses Crusher-System wurde neuerdings auch für Gewehre eingeführt, indem man neben der Initialgeschwindigkeit der Kugel nach Boulengé (s. u. S. 680) gleichzeitig auch die anfängliche Gasspannung ermittelte. Ein jetzt verlassener Apparat verschloss die hintere Oeff-

Fig. 120.



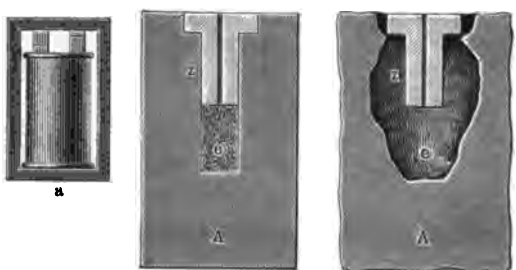
nung des Laufs durch den messenden Kupfercylinder, dessen Zusammendrückung nach dem Schusse an einem Maassstabe ermittelt wurde. Die Handhabung mit den üblichen Metallpatronen war unbequem, indem man das Endplättchen derselben vorher entfernen musste. Ausserdem zeigte es sich, dass die Gasspannung an diesem Stossboden verschieden war von dem gegen die Laufwände wirkendem Drucke. Nur der letztere war von wesentlicher Bedeutung, da die Haltbarkeit der Läufe bei verschiedenen Pulversorten und Pulvermengen von diesem Drucke beeinflusst ist.

Man hat daher neuestens das bei Geschützen angewendete Verfahren direct für Gewehre benutzt. Man kann dann die Metallpatronen ohne weitere Abänderung anwenden und auch den Druck an verschiedenen Stellen der Lauflänge ermitteln. Der Apparat, von Hahn in Cassel

construirt, ist in Fig. 120 (a. v. S.) angegeben. Der Lauf *f* mit dem Spitzgeschoss *g* ist etwa 3 cm von letzterem auf der Seite durchbohrt. An dieser Stelle ist der Crusher-Apparat, vom Laufende aufgeschoben, befestigt (s. Fig. 120 b im Durchschnitt). In die Bohrung eingeschliffen ist ein Stempel *b*. Auf diesen kommt der Kupfercylinder *a* aus möglichst weichem Kupfer, der durch die Schraube *c* festgespannt wird. Ein Stahlrahmen *d* geht in den Ring aus, der den Lauf umfasst und nimmt die Spannung auf. Man gradirt die Kupfercylinder, indem man sie mittelst Hebel und Gewichten belastet. Die Cylinder werden vor dem Gebrauch bis zu einer gewissen Atmosphären-Spannung belastet. Ihre weitere Compression durch den Schuss wird an einem Maassstabe ermittelt und nach einer Tabelle der empfangene Atmosphärendruck abgelesen.

Messung der Wirkung. Bei Explosivmitteln, wie Dynamit u. s. w., sind solche Spannungsmessungen nicht gut möglich; man begnügt sich mit Vergleichung der Wirkung, welche eine Dynamitpatrone auf ihre Unterlage, eine hohl gelegte Blechscheibe, ausübt, indem man die so gebildete Höhlung mit Quecksilber ausmisst. Man kann die Blechscheibe direct am Rückstosspendel anbringen und so gleichzeitig die Propulsivkraft annähernd ermitteln. Die österreichische Genietruppe bestimmt die Brisanz des Dynamits, indem sie die Zusammendrückung eines Bleicylinders durch die Probeladung misst, dessen Höhe dadurch von 20 mm auf 8 bis 13 mm vermindert wird.

Fig. 121.



a b c

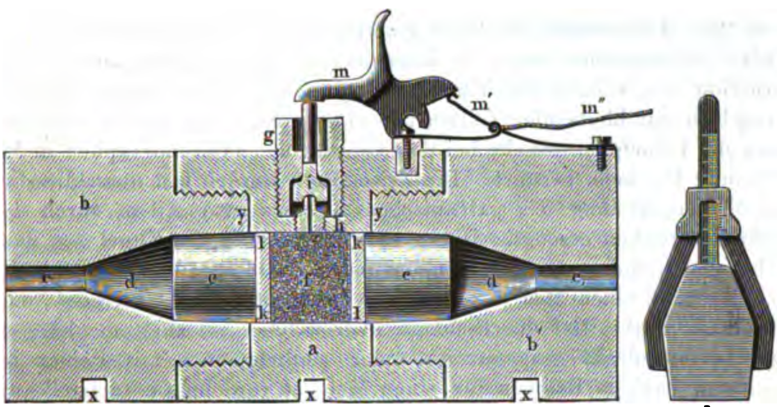
Neuerdings wird zur Ermittelung der Sprengwirkung der Trauzl'sche und der Guttmann'sche Apparat angewendet (Fig. 121). Der erstere besteht aus einem gegossenen Cylinder *A* von weichem Blei, der 200 mm Höhe und Durchmesser und an einer Stirnfläche eine centrale Bohrung *e* von 23 mm Weite und 120 mm Tiefe besitzt. Statt des früheren Ladens mit Lehmbesatz wird jetzt nach F. Lerch, nachdem man 20 g Sprengpulver in *e* geladen, der übrige Raum durch ein Stahlpiston *z* verschlossen, durch dessen Bohrung die Zündschnur (allfällig mit nachträglich aufgesetztem Zündhütchen) hindurchgeht. Der Cylinder wird dann in einen starken schmiedeeisernen Rahmen (Fig. 121 a) mittelst Keile eingespannt und die Ladung abgefeuert. Der Hohlraum fasst vor der Explosion z. B. 50 ccm (s. Fig. 121 b), nach derselben (s. Fig. 121 c) bedeutend mehr, was durch Ausmessen mit Wasser festgestellt wird. Je grösser die Differenz, desto wirksamer ist das Sprengmittel. Man braucht viel Blei, muss es nach jedem Versuch neu schmelzen und giessen,

wodurch dasselbe meist härter wird, worunter die Vergleichung der Resultate leidet.

Bequemer und genauer ist der Guttmann'sche Apparat, bei dem durch die Explosion zwei schwach conische Bleipfropfen in stärker conische Ansatzstücke hineingepresst werden. Ihre durch eine Schublehre (Fig. 122 b), genau zu messende Verlängerung ist der entwickelten Kraft proportional.

Der Apparat ist aus gutem gehärtetem und in Oel angelassenem Bessemerstahl construirt. Er ist aus einem Mittelstück *a* und zwei Endstücken *b b'* gebildet, die beim Laden unter Zwischenlegen der Lederdichtung *y* und mit Hülfe von in die Vertiefungen *x* eingesetzten Hebeln gasdicht zusammen geschraubt werden, nachdem man in das Mittelstück den Explosivstoff *f* (15 bis 20 g) zwischen zwei Pressspahn- und zwei genau passende Stahlplatten (*l* und *k*) eingebracht hat. Vorher

Fig. 122.



werden noch die Bleiconen *c c'* in die Endstücke eingesetzt. Um bei der Explosion möglichst wenig Gas zu verlieren, wird, nachdem das Piston *h* mit einem Zündhütchen versehen, der durchbohrte Bolzen *g* so weit niedergeschraubt, dass der Schlagstift *i* lose auf dem Hütchen aufsitzt. Mittelst des Hahnes *m*, der Schlagfeder *m'* und der Abzugsschnur *m''* wird aus sicherer Entfernung abgefeuert. Das wenige aus dem Piston entweichende Gas treibt den Stift *i* zurück, der mittelst seiner conisch abgedrehten Schulter in der Bolzenbohrung abdichtet. Die Bleiconen werden in die conischen Bohrungen *d d*, eventuell in die engeren cylindrischen Bohrungen *e* hinein getrieben. Um den Pulverschmutz aus den Verschraubungen zu lösen, legt man den Apparat in warmes Wasser, schraubt ihn alsdann aus einander und misst die Verlängerung der Bleipfropfen; diese können gegossen oder aus gepressten Bleistangen geschnitten werden. Letztere dürften homogener im Gefüge und gleichmässiger in der Festigkeit sein.

4) *Chronoskopische Proben.* Schon bei der Uchatiusprobe sind die Versuche erwähnt, die empirischen Grade in Anfangsgeschwindigkeiten der Kugel zu verwandeln. Durch die in neuerer Zeit ermöglichte Messung minimaler Zeittheilchen ist die directe Bestimmung der Kugelgeschwindigkeit die beliebteste Methode geworden, um den Wirkungswerth des Pulvers, den Einfluss der Körnung, der Lademethode, der Geschossform zu ermitteln und auf einfach vergleichbare Zahlen zurückzuführen. Diese grösstmögliche Anfangsgeschwindigkeit der Kugel bedingt wesentlich ihre Wirksamkeit als Zerstörungsmittel, z. B. gegen Panzerplatten, die Länge und Rasanz der Flugbahn u. s. w.

Die Bedeutung der Anfangsgeschwindigkeit geht auch aus der Formel für kinetische Energie $\frac{m v^2}{2 g}$ hervor, da diese Grösse im Verhältniss des Quadrats der Geschwindigkeit wächst. Eine Kugel von 20 kg, mit 500 m Geschwindigkeit den Lauf verlassend, hat $\frac{20 \,.\, 500^2}{19{,}0} = 255\,102$ kgm oder 255 Metertonnen kinetische Energie, die als potentielle Energie im Pulver aufgespeichert war. Es kann hier nicht ausführlich auf die Construction der zahlreichen Chronoskopen mit Zeiger oder Chronographen mit bleibenden Zeitmarken eingegangen werden; es seien nur kurz die Principien, welche bei den verschiedenen Chronographen in Anwendung kommen, berührt. Die Zeitmarken werden fast ausschliesslich durch Vermittelung des galvanischen Stromes, vor Allem durch den Inductionsfunken erzeugt. Dieser entsteht, sobald die Kugel den dazu gehörigen inducirenden Strom momentan oder bleibend unterbricht, indem sie z. B. einen über die Mündung gespannten Draht zerreisst, oder durch ein Drahtgitter durchschlägt, über welches ein zusammenhängender Leitungsdraht gespannt ist, oder endlich einen mit Papier bespannten leichten Rahmen für einen Moment von der Contactstelle abhebt, derselbe schliesst dann, sofort zurückfallend, den Strom wieder, ehe die Kugel die nächste Scheibe passirt. Man spart durch diese und analoge Einrichtungen die Anschaffung zahlreicher kostspieliger Inductionsapparate.

Der eine Poldraht des inducirten Stromes läuft in einen zugespitzten, in ein Glasrohr eingeschobenen Platindraht aus, der andere ist mit einer Metallwalze in Verbindung gesetzt, die unterhalb des fixirten Platindrahtes mit grosser, aber durchaus regelmässiger Peripheriegeschwindigkeit rotirt. Ihre Oberfläche ist entweder polirt, oder mit einem berussten Papier oder endlich mit einer Zinnfolie überzogen, auf die eine rothgefärbte Gelatine mit darüber gelegter Russschicht aufgetragen ist. Auf dem blanken Metall bewirkt der Funken einen Oxydationsfleck, den Russ brennt er weg und legt ausserdem die Zinnschicht bloss, die als weisses Pünktchen in einem rothen Hofe erscheint und ein sehr genaues Ablesen gestattet. Das Ablesen wird mittelst Loupe und Fadenkreuz vorgenommen. Der Abstand der successiven Marken von einander ist das Maass

der Flugzeiten zwischen der Kanonenmündung, der ersten und den folgenden Scheiben, deren Abstände natürlich bekannt sind.

Die rasche Rotation wird durch ein aus fünf und mehr Rädern mit Umsetzung ins Schnelle bestehendes Räderwerk bewirkt, das durch ein schweres Gewicht in Bewegung gesetzt wird, sobald man eine Sperrung aushebt. Als Regulator dient hier am besten ein stellbarer Windfang; ausserdem kann ein Kugelregulator angebracht sein, der bei zu schneller Drehung eine Bremsvorrichtung in Thätigkeit setzt. Sehr zweckmässig ist es, zur Controle der Umdrehungszahl, sobald die volle Geschwindigkeit erreicht ist, mit einer der langsam gehenden Achsen ein Zeigerwerk zu kuppeln. Bei Siemens' Chronographen dient statt dessen der Klang einer kleinen Feder, die nach je hundert Umdrehungen der Markirscheibe angeschlagen wird. Es ist dann leicht, die Zahl dieser Schläge mittelst eines Secundenpendels zu controliren. Das Ablesen der Abstände zwischen den Funkenmarken wird wesentlich erleichtert, wenn man die Scheibe entweder mit einer Gradtheilung versieht, oder sie mit einer zweiten Rädercombination verbindet, die eine Umsetzung ins Langsame bewirkt. Wird diese nach dem Experiment eingerückt, so erzielen z. B. hundert Umdrehungen des treibenden Rades nur eine Umdrehung der Markirscheibe. Wird nun das treibende Rad mit einer Theilung in 100^0 versehen, so entspricht ein solcher Grad $\frac{1}{100.100.100} = 1$ Milliontel Secunde auf der Markirscheibe. Selbst die Geschwindigkeit der Kugel im Lauf, die Veränderung, welche dieselbe mit der Zunahme der Gasspannung erleidet, ist bei Kanonen wie bei Kleingewehr auf diese Art chronographisch ermittelt worden.

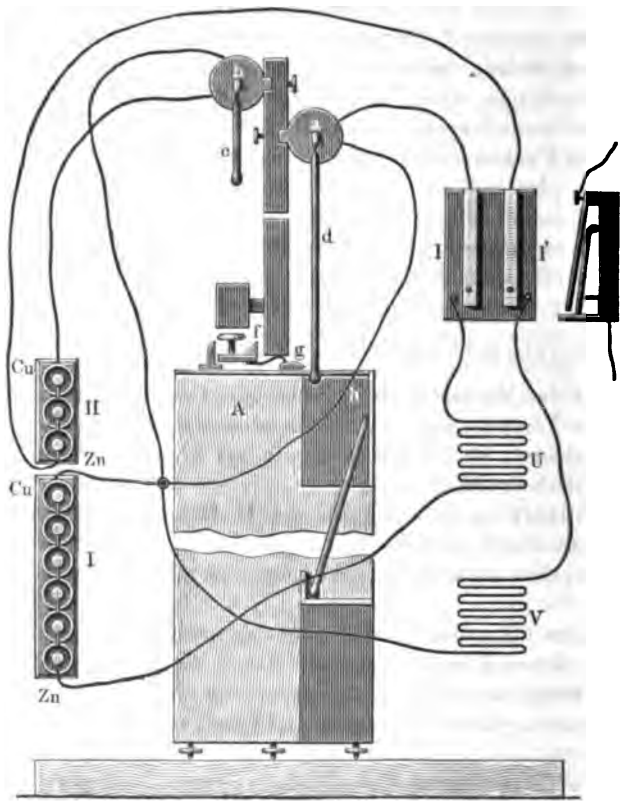
Noble führt zu diesem Ende den U-förmig zusammengebogenen Leitungsdraht durch seitliche Bohrungen so weit in die Seele des Geschützes ein, dass derselbe vom vorbeipassirenden Geschoss abgeschnitten wird.

Siemens führt durch zwei gegenüberstehende Bohrungen isolirte Drähte ein, deren Kautschuküberzug durch die Kugel abgestreift wird, worauf die Kugel selbst die Leitung zwischen der äusseren und inneren Belegung einer Leydener Flasche herstellt und so den Markirungsfunken hervorruft.

Brett's Chronograph macht das schwere Treibgewicht, das den ganzen Rädersatz in Bewegung setzen muss, entbehrlich. Ein leichtes Uhrwerk versetzt ein sogenanntes conisches Pendel in Umdrehung, das einmal per Secunde eine feststehende Metalltrommel von 1 m Umfang umkreist. Der Funken springt zwischen einem durch das Pendel mitgeführten Zeiger und der Trommel über. Die darauf angebrachte Theilung erlaubt es, die Funkenabstände bis auf 1 mm abzulesen und bis auf $^1/_{10}$ zu schätzen, so dass man $^1/_{10000}$ Secunde bestimmen kann. Bei jeder Umdrehung wird die Trommel etwas gesenkt, so dass man auch Flugzeiten über 1 Secunde messen kann.

Le Boulengé benutzt das Abfallen des Ankers von einem Elektromagneten, sobald der Strom unterbrochen wird. Der Anker ist ein vertical herabhängender Stab, dessen unteres Ende eine aufgeschobene Zinnhülse trägt. Ein zweiter Elektromagnet trägt ein Gewicht, welches beim Auftreffen auf seine Unterlage eine Feder auslöst, die beim Vorschnellen mittelst einer feinen Schneide eine Marke auf jener Zinnhülse erzeugt. Die erste Marke wird durch gleichzeitige Unterbrechung der beide Elektromagnete umkreisenden Ströme mittelst eines Tasters er-

Fig. 123.



zeugt. Die zweite Marke erhält man, indem der erste Elektromagnet den Ankerstab abfallen lässt, sobald sein über die Kanonenmündung gespannter Leitungsdraht zerrissen wird, während dies beim Gewichtselektromagneten durch das Zerreissen des Scheibendrahtes geschieht. Die zweite Marke liegt höher; der Abstand beider wird vom Stabe in der Zeit durchfallen, welche die Kugel von der Mündung bis zur Scheibe brauchte. Aus der Fallhöhe berechnet sich die Fallzeit in bekannter Art. Die Messungen haben mittelst der angeführten und anderer

Apparate jetzt eine solche Genauigkeit erreicht, dass die gefundenen Kugelgeschwindigkeiten per Secunde kaum um Meter differiren. Ich füge die Zeichnung des Boulengé-Apparates bei. Fig. 123.

a und *b* sind liegende Elektromagnete, die Pole gehen in eine abgerundete Spitze aus, von der die ebenso endenden Ankerstäbe *c* und *d* aufs Leichteste beim Unterbrechen des Stromes abfallen. Auf *d* wird die Markirungs-Zinnhülse aufgeschoben. Der Gewichtsstab *c* bewirkt beim Auftreffen auf die mittelst Schraube stellbare Unterlage *f* das Auslösen des Meissels *g*, der durch eine kräftige Feder vorgeschnellt wird. Für den Elektromagneten *b* dient Batterie II; der Strom geht von *Cu* nach Elektromagnet *b*, zur Scheibe *V*, nach Taster *l'* und zurück nach *Zn*. Für Elektromagnet *a*, der eine stärkere Last zu tragen hat, dient Batterie I, der Strom geht von *Cu* nach *a*, zum Taster *l*, zum Drahte *U* vor Gewehrmündung und nach *Zn* zurück. Ein Holzständer mit Stellschrauben trägt den ganzen Messapparat. Der abfallende Stab *d* wird in einer gepolsterten Abtheilung *h* aufgefangen. Drückt man die Taster *l* und *l'* gleichzeitig nieder, so werden beide Anker gleichzeitig abfallen und so die Nullmarke auf der Hülse entstehen. Geschieht die Unterbrechung aber durch den Schuss, der den Strom an der Gewehrmündung für den Elektromagneten *a* zuerst, dann erst an der Scheibe für den Elektromagneten *b* unterbricht, so ist *d* schon ein Stück gefallen, ehe es die Meisselmarke erhält.

Ein für die betreffende Entfernung (50 Meter) eingetheilter Maassstab erlaubt die Kugelgeschwindigkeit direct abzulesen. Statt der Drahtscheibe wird meist eine aufgehängte Eisenplatte angewendet, welche beim Auftreffen der Kugel von einem Contacte abgehoben wird. Telegraphische Klingel und Telephone vermitteln den Verkehr von der Schiessstelle zum Beobachtungsapparate.

2) Ersatz für Schiesspulver.

Uebersicht. Bei Untersuchung dieser Stoffe hat man sowohl auf die Bestandtheile des Schiesspulvers (Kaliumnitrat, Kohle, Schwefel), als auch auf die verschiedenen Ersatzmittel derselben Rücksicht zu nehmen. Das Kaliumnitrat kann ersetzt sein durch Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Baryumnitrat oder Kaliumchlorat. Der Schwefel fehlt häufig ganz, die Explosivsubstanz kann dann als Ersatz die vom Referenten vorgeschlagenen Stoffe: Kaliumxanthogenat oder benzolsulfosaure oder phenolsulfosaure Salze enthalten. Die Holzkohle kann vertreten sein durch Braun- oder Steinkohlenpulver, Kienruss, Harz, Petroleum, Holzspäne, welche letztere theils mit Salpeter- oder Kaliumchloratlösungen gekocht, theils mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt sind. Galläpfel,

Gerbstoff, gerbstoffhaltige Rinden, ausgelaugte Lohe, Kaliumferro- und Kaliumferricyanid, endlich Rohrzucker dienen gleichfalls als Ersatzmittel der Kohle. Prüfungen auf Innigkeit der Mischung, Dichte der Masse, auf die durch die Explosion gelieferten Producte sind bisher nicht durchgeführt und auch von untergeordnetem Interesse.

Ausführung der Analysen. Qualitative Untersuchung. Zur Vorprobe wird eine kleine Menge des Surrogatpulvers angezündet. Die Farbe der Flamme, die Heftigkeit der Explosion, die Beschaffenheit des Rückstandes liefern schon einige Andeutungen. So deutet eine gelbe Flamme auf Natriumnitrat, eine grünliche auf Baryumnitrat, eine heftige, schlagartige Explosion auf Kaliumchlorat, ein Eisengehalt des Rückstandes auf Ferrocyanverbindungen u. s. w. hin.

Eine weitere Probe laugt man mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus und dampft das Filtrat zur Trockne ab, worauf man ein Theilchen des Rückstandes auf dem Platinspatel zum Schmelzen erhitzt. Tritt dabei eine Verpuffung ein, so ist neben den Sauerstoffträgern (Nitraten, Chloraten) auch eine lösliche verbrennliche Substanz vorhanden. Ammonnitrat neben Kaliumnitrat zeigt beim Schmelzen heftiges Aufschäumen und Rauchbildung. Zeigt der Glührückstand einen Schwefelsäuregehalt, der vorher nicht vorhanden war, so muss entweder ein Xanthogenat oder eine der angeführten Sulfoverbindungen beigemischt sein. Ersteres wird an dem gelben Niederschlage mit Kupfersalzen, letztere durch die violette Färbung mit Eisenchlorid erkannt. Fehlt die Schwefelsäurereaction, so ist auf Gerbstoff, Zucker und Ferrocyanverbindungen zu untersuchen. Den Zucker kann man durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von alkalischer Kupfertartratlösung und gelindes Erwärmen an der Bildung von rothem Kupferoxydul erkennen. Gerbstoff wird durch die Schwarzfärbung mit Eisensalzen, die Ferrocyanverbindungen werden durch Ueberführen in Berlinerblau erkannt. Schmilzt dagegen der Trockenrückstand der wässerigen Lösung ohne Verbrennungserscheinung, so sind nur die Sauerstoffträger zu berücksichtigen. Ein lebhaftes Aufschäumen, von entwickeltem Sauerstoff herrührend, das man am besten wohl in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen beobachtet, deutet auf die Gegenwart von Chloraten. Im Rückstande lässt sich dann durch Silbernitrat Chlorsilber fällen, während dies vor dem Schmelzen nicht möglich war. Fehlen Chlorate, so kann es sich nur um die verschiedenen Nitrate handeln. Baryumnitrat schmilzt schwer und hinterlässt nach dem Glühen unschmelzbares und unlösliches Baryumcarbonat (die Kohlensäure entstammt der Flamme). Sicher wird es durch die Fällung mit Schwefelsäure erkannt. Natriumnitrat verräth sich durch die gelbe Flammenfärbung. Man verfehle nie, daneben auf Kaliumnitrat Rücksicht zu nehmen, da man dieses nur theilweise durch Natriumnitrat zu ersetzen

pflegt. Die Reactionen mit Platinchlorid und Weinsäure lassen Kalium und damit Kaliumnitrat leicht nachweisen. Ammonnitrat giebt mit Aetzkalk Ammongeruch. Man versäume auch nicht, falls man Natronreaction gefunden, auf die Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumsulfat zu prüfen, da man dem Natriumnitrat geglühte Soda oder Natriumsulfat beimischen soll, um durch diese wasserbindenden Salze das allzugrosse Anziehen von Feuchtigkeit durch den Natriumsalpeter auszugleichen. Man findet auch wohl Recepte, welche Ammon-Calcium-Magnesiumnitrate in Vorschlag bringen, doch sind solche Zusätze wegen des raschen Feuchtwerdens dieser Salze kaum zu erwarten. Der sehr gebräuchliche Zusatz von pikrinsauren Salzen des Kaliums, Natriums, Ammons und Baryums wird leicht durch die Gelbfärbung der Lösung erkannt, die beim Erwärmen mit Schwefelammon, besser noch mit Cyankalium und Aetzkali sehr beträchtlich nachdunkelt. Seide und Wolle werden in der angesäuerten Lösung gelb gefärbt. Die Lösung der Pikrate schmeckt stark bitter. — Im Auswaschungsrückstande erkennt man den Schwefel leicht unter dem Mikroskop als gelbe Körnchen, ferner beim Erhitzen des Rückstandes an der Bildung eines blauen Flämmchens und dem Geruch nach schwefliger Säure, endlich, indem man den Rückstand mit wenig Kaliumhydroxyd kocht, abfiltrirt und das gebildete Kaliumsulfid durch eine alkalische Bleilösung oder durch Nitroprussidnatrium nachweist.

Die verschiedenen Kohlenarten kann man durch das Verhalten beim Erhitzen einigermaassen unterscheiden. Stein- und Braunkohle geben beim Erhitzen auf dem Spatel eine etwas leuchtende Flamme, auch im Glasröhrchen Theertröpfchen; der Rückstand bei ersterer verglimmt schwer, bei letzterer leicht. Holzkohle und Kienruss brennen leicht weg, letzterer lässt sich durch Abschlämmen isoliren. Die Gegenwart von Holzspänen erkennt man durch die Loupe, ebenso die von Rinde, Galläpfeln, Lohe, deren Gerbstoffgehalt schon in der Lösung nachgewiesen wurde. Wenn die Holzspäne auch nach dem vollkommenen Auswaschen beim Erhitzen rasch verbrennen, so hat man nitrirte Holzspäne vor sich. Ein Gleiches findet statt, falls etwa Collodium- oder Schiesswolle einem Surrogate beigemischt worden wäre.

Petroleumzusatz verräth sich durch den Geruch des Pulvers. Harze kann man durch Ausziehen des Auswaschrückstandes mit warmem Alkohol in Lösung bringen; etwa beigemischtes Nitroglycerin liesse sich durch Aether am leichtesten extrahiren, geht indessen auch in die alkoholische Lösung über.

Quantitative Analyse. Diese muss mit dem Trocknen beginnen. Dann ist mit Wasser vollkommen auszuziehen und die Lösung zur Trockne zu bringen, der Rückstand auf gewogenem Filter zu sammeln und nach dem Trocknen zu wägen. — Die vorhandene Salpetersäure kann man am besten nach der Pelouze'schen Methode (Zer-

setzen mit abgemessener Menge titrirter Eisenchlorürlösung und Rücktitriren mit Kaliumpermanganat) bestimmen, vorausgesetzt, dass nur Nitrate vorliegen. Ist Kaliumchlorat beigemengt, so reagirt dies ebenfalls auf Eisenchlorür nach der Formel $6 FeCl_2 + KClO_3 + 6 HCl = 6 FeCl_3 + KaCl + 3 H_2O$. Wenn man nach der gemeinsamen Bestimmung des freien Sauerstoffs in den Nitraten und Chloraten eine neue Probe des Rückstandes so lange schmilzt, bis aus dem Kaliumchlorat Kaliumchlorid gebildet ist und nun das letztere z. B. nach Mohr mit titrirter Silberlösung und Bikaliumpyrochromat als Indicator bestimmt, so kann man durch Combination beider Bestimmungen die Salpetersäure und Chlorsäure berechnen. Baryum und Kalium werden in gewöhnlicher analytischer Art bestimmt, das Natrium als Rest. Die Schwefelbestimmung fällt mit der beim eigentlichen Pulver erwähnten zusammen. Kaliumxanthogenat kann als Kupfersalz aus essigsaurer Lösung gefällt werden. Auch der Gerbstoff lässt sich so bestimmen. Zucker lässt sich durch Polarisation, Ferrocyankalium in alkalischer Lösung durch titrirte Chamäleonlösung oder durch Fällen mit Eisenchlorid, Sammeln des Berlinerblaues, Glühen und Wägen des zurückbleibenden Eisenoxyds finden. (560 Gew.-Thle. Eisenoxyd entsprechen 266 Thln. krystallisirtem Ferrocyankalium.) — In Bezug auf die übrigen Gemengtheile muss man sich mit Schätzungen begnügen, bezw. Nachbildungen versuchen. Das in neuester Zeit so vielfach besprochene rauchlose Pulver ist derzeit der wissenschaftlichen Besprechung noch entzogen. Wenn auch Vermuthungen über seine Zusammensetzung sich nicht ausschliessen lassen, muss schon die patriotische Rücksicht zur Verschwiegenheit mahnen.

3) Feuerwerkssätze.

Aehnlich wie die Untersuchung der Pulversurrogatmischungen gestaltet sich die der verschiedenen Feuerwerkssätze. Bei ihnen ist weiter auf solche Substanzen zu achten, die, wie Strontium- und Kupfersalze, nur behufs der Färbung der Flamme zugesetzt werden, ferner auf metallische Späne von Gusseisen, Stahl, Zink [1]), Zinkamalgam, welche glänzende Funken liefern, auf Harze, die nur als Bindemittel dienen, endlich auf Antimonsulfid und Arsensulfid, die den Glanz der Flamme erhöhen.

Bei der Analyse wird man im Wesentlichen den oben angegebenen Gang einhalten können, den Rückstand von der Extraction mit Wasser durch Alkohol von Harz befreien und dann durch Schlämmen leicht die schweren Metallspäne sowie das Arsensulfür und Antimonsulfür isoliren.

---

[1]) Magnesiumfeile, seit dieses Metall durch die elektrolytische Darstellung bei Schering wohlfeiler geworden ist.

4) Nitroglycerin.

Rohstoff. *Salpetersäure.* Diese wird meist in den Fabriken selbst dargestellt; denn nur hierin liegt die Garantie für die gewünschte Beschaffenheit. Die Säure darf nicht zu stark durch Untersalpetersäure gefärbt sein und soll 1,5 specif. Gewicht zeigen.

Schwefelsäure. Dieselbe wird als extra starke Säure aus chemischen Fabriken bezogen. Sie soll möglichst reines Schwefelsäurehydrat darstellen und muss mindestens ein specifisches Gewicht von 1,840 zeigen, könnte eventuell durch Zusatz rauchender Säure darauf gebracht werden. Ein allzugrosser Gehalt an Arsenverbindungen ist zu vermeiden und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte Säure darauf zu prüfen.

Glycerin. Man benutzt zur Prüfung das Aräometer. Das Glycerin ist bei 31,2° B. oder 1,264 specif. Gewicht wasserfrei, man begnügt sich meist mit solchem von 30° B. oder 1,2505 specif. Gewicht. Auf Freisein von flüchtigen Fettsäuren, Kalk und Farbstoff wird hier wenig geachtet, doch arbeitet man mit reinem Material jedenfalls sicherer.

Betrieb, s. Erzeugniss.

Erzeugniss. Nitroglycerin. Dasselbe soll neutral reagiren und sich beim Stehen nicht verändern. Es erstarrt in der Kälte und siedet bei 184° C., explodirt aber bei 210 bis 240° C. mit furchtbarer Heftigkeit. Sein specif. Gewicht ist 1,100.

Zur Prüfung auf Reinheit pflegt man meist nur den Stickstoffgehalt zu bestimmen.

a) Bestimmung des Stickstoffs als Gas, nach Dumas. Ph. Hess in Wien giebt dazu folgende Vorsichtsmaassregeln.

Es werden höchstens 0,150 g Nitroglycerin in einem glattwandigen Glaskölbchen abgewogen und darin mit 15 bis 20 g fein geriebenem Kupferoxyd mittelst eines glatten Glasstabes innig gemischt. Das hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsrohr enthält, vom geschlossenen Ende anfangend, 10 ccm Mononatriumcarbonat, Asbestpfropfen, 5 ccm grobkörniges Kupferoxyd, 15 ccm Gemisch, etwa 2 ccm Kupferoxyd zum Ausspülen des Kölbchens, 10 bis 15 ccm grobes Kupferoxyd, endlich 15 ccm im Wasserstoffstrome reducirte Kupferdrahtnetze. Es ist zweckmässig, auch das Gemisch vorn und hinten durch Asbestpfropfen abzusondern und durch Blechschirme die allzustarke Erhitzung abzuhalten. Man muss mindestens 3 Stunden auf die Verbrennung verwenden, so dass nur eine langsame Destillation des Nitroglycerins stattfindet. Es gelingt so, die Analyse ohne Unfall in gewöhnlicher Weise zu Ende zu führen.

b) W. Hempel empfiehlt seine Methode der Verbrennung im luftleeren Raume, der durch eine Quecksilberluftpumpe erzeugt wird, wobei

man Wasser und Kohlendioxyd wägt, den Stickstoff aber als Gas erhält. Es ist richtig, dass dadurch am sichersten eine Explosionsgefahr vermieden wird.

Durch diese Dumas'sche Methode wird der Stickstoffgehalt zu 18,5 bis 18,9 Proc. gefunden, was mit der Formel des Trinitroglycerins übereinstimmt.

Um diese ziemlich umständlichen Verbrennungsanalysen zu vermeiden, sind diverse Methoden vorgeschlagen worden, die auf der Zersetzung des Nitroglycerins durch Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumnitrat beruhen.

c) Beckerhinn wägt 0,5 g Nitroglycerin in einemKolben ab, setzt überschüssige alkoholische Normalkalilauge, z. B. 20 ccm, zu, erwärmt, bis alles Nitroglycerin gelöst ist und titrirt das ungebundene Kali zurück. Jeder gesättigte Cubikcentimeter der Kalilauge entspricht 0,014 g Stickstoff. Er fand so 18,79 bis 18,68 Proc. Stickstoff. Leider scheint die Uebereinstimmung nur zufällig zu sein; wahrscheinlich bildet sich aus dem Alkohol Ameisensäure und Essigsäure, die einen Theil des Kaliumhydroxyds neutralisiren, während andererseits die Salpetersäure partiell bis zu Ammoniak reducirt wird.

d) Ph. Hess schlägt daher vor, lieber die gebildete Salpetersäure zu bestimmen. Er empfiehlt dazu die von Schultze verbesserte Schloesing'sche Methode, wobei durch Ueberschuss von saurem Eisenchlorür Stickoxydgas entwickelt, über Natronlauge aufgefangen und gemessen oder durch Luftsauerstoff und Wasser in Salpetersäure verwandelt und als solche acidimetrisch bestimmt wird. Vielleicht wäre es der Ammoniakbildung wegen am besten, die Lösung mit Zink und Eisenspänen in alkalischer Lösung zu behandeln, um so auch die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen und dieses nach dem Abdestilliren alkalimetrisch zu bestimmen. Bei diesen abgekürzten Proben wurden indessen häufig sehr abweichende Zahlen gefunden, bis auf 11 bis 12 Proc. N herab, diese Resultate müssen daher immer noch durch die elementaranalytische Bestimmung controlirt werden.

e) Sehr vortheilhaft erscheint auch Lunge's Vorschlag, das in SO_4H_2 gelöste Nitroglycerin in seinem Nitrometer zu analysiren.

5) Dynamit und ähnliche Präparate.

Uebersicht. Im Dynamit bestimmt man die Infusorienerde und das Nitroglycerin, welch' letzteres etwa das dreifache Gewicht der ersteren ausmacht. Statt der Infusorienerde kann aber auch feinvertheilte Kreide, Thonmergel, die Asche von Bogheadkohle, ferner Cellulose, geschliffenes Holz, Sägespäne, Scheerwolle vorhanden sein. Man hat ferner auf Gemische von Nitroglycerin mit Schiesswolle und nitrirten

Sägespänen, auch auf Barytsalpeter und Kohlenpulver, endlich auf Sprengpulver, welche unter den Handelsnamen Schiesswolldynamit, Dualin, Lithofracteur in Anwendung gebracht sind, Rücksicht zu nehmen. Die neueste Combination ist die Sprenggelatine; sie besteht aus 10 Proc. Collodiumwolle und 90 Proc. Nitroglycerin (auch bis 4 Proc. Kampher), welche sich zu einer durchscheinenden, gequelltem Leim vergleichbaren Masse vereinigen. Wendet man nur wenig Collodiumwolle (3 bis 4 Proc.) an, so wird das Nitroglycerin nur dickflüssig; durch Vermischen mit obgenannten Absorptionsmitteln erhält man die Gelatinedynamite. Die Trennung von Collodiumwolle und Nitroglycerin, obwohl durch verschiedene Lösungsmittel, z. B. Essigäther, versucht, dürfte nur ungenügende Resultate ergeben.

Die Untersuchung selbst. Bei allen diesen Präparaten ist die Bestimmung des darin enthaltenen Nitroglycerins am wichtigsten. Man zieht eine gewogene Menge des gröblich zerdrückten Präparates mit Aether, Holzgeist, auch absolutem Alkohol auf einem getrocknet gewogenen Filter aus, schüttelt das Filtrat, um Wasser und Spuren von Säure zu binden, mit etwas geglühter Potasche, giesst die klare Flüssigkeit in ein gewogenes Schälchen und spült die Potasche noch mit etwas frischem Lösungsmittel ab. Durch Verdampfen der Lösung bei sehr mässiger Temperatur erhält man das Gewicht des reinen Nitroglycerins.

Sollte dem Präparate etwas Harz beigemischt sein, so wird sich dies ebenfalls lösen, es kann aber durch Schütteln mit einer Potasche- oder Sodalösung beseitigt werden.

Den Rückstand behandelt man mit warmem Wasser, wodurch die etwa vorhandenen Nitrate abgeschieden und in bekannter Art bestimmt werden. Eine mikroskopische Untersuchung des nunmehr bleibenden Rückstandes zeigt, ob Holzkohle, Scheerwolle, Holzspäne, Cellulose, Schiesswolle, nitrirte Holzspäne vorhanden sind; dieselben verbrennen beim Glühen des Rückstandes, falls nitrirte Holzspäne vorliegen, unter raschem Verpuffen.

Von den mineralischen Beimischungen charakterisirt sich die Infusorienerde durch die mikroskopischen Panzer der Diatomeen, auch dadurch, dass sie sich leicht in kochendem Alkali löst und daraus durch Zusatz von Salzsäure und Ammoniak gallertartig gefällt wird. Kreide verräth sich durch Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren und kann als Calciumoxalat oder acidimetrisch bestimmt werden. Kaolin und Bogheadkohlenasche geben sich beim Aufschliessen mit Soda durch ihren Gehalt an Thonerde zu erkennen.

6) Schiessbaumwolle.

Uebersicht. Schiessbaumwolle (Cellulose-Trinitrat) zeichnet sich durch die heftige Verbrennung und die fast vollkommene Unlöslichkeit in einem Gemisch von Aether und Alkohol aus. Es findet sich in derselben ausserdem Collodiumwolle (Cellulose-Binitrat); diese letztere verbrennt mit geringerer Energie, ist leicht im Alkohol-Aether-Gemisch zu einer filtrirbaren Flüssigkeit löslich, die zu einem glasklaren Collodiumhäutchen austrocknet. Endlich findet sich in dem käuflichen Präparate unveränderte Cellulose. Schiess- und Collodiumwolle werden durch alkalische Zinnoxydullösung zu Cellulose reducirt.

Die Untersuchung selbst. Zur unmittelbaren Bestimmung könnte man eine Probe direct, eine andere nach dem Ausziehen mit Aether-Alkohol der Reduction unterwerfen, und so durch diese indirecte Analyse alle drei Gemengtheile bestimmen. Da die organisirten Baumwollenfasern durch die Nitrirung schichtenweise von aussen nach innen angegriffen werden, ist ein solches gleichzeitiges Vorkommen nicht unmöglich.

Die directe Stickstoffbestimmung nach Dumas ist vielfach durchgeführt worden. Vor Allem ist dazu nöthig, die Schiesswolle durch Zerschneiden auf das Feinste zu vertheilen, um sie innig mit dem Kupferoxyd mischen zu können. Die Verbrennung wird trotzdem etwas heftig verlaufen, da eine allmälige Verdampfung, wie beim Nitroglycerin, nicht möglich ist. — Die Methoden der directen Salpetersäurebestimmung, die beim Nitroglycerin erwähnt wurden, leiden an denselben Ungenauigkeitsursachen [1]). Durch Ausziehen der Schiesswolle mit Wasser ist ein etwaiger Zusatz von Nitraten, Chloraten, endlich ihre von Lenk empfohlene Präparation mit Wasserglas nachzuweisen.

7) Pikrinsäure.

Uebersicht. Die Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$, meist als Kalium- oder Natriumsalz angewendet, bedarf zu ihrer vollständigen Verbrennung stets eines Zusatzes von oxydirenden Salzen. Durch grössere oder geringere Mengen von Kaliumnitrat oder -Chlorat kann man ihre Wirkung von einem kräftigen Propulsiv- bis zu einem sehr energischen, aber auch gefährlichen, durch Stoss explodirenden Sprengmittel variiren lassen.

---

[1]) Neuestens hat Lunge auch hier die Anwendung seines Nitrometers empfohlen, nachdem die Schiesswolle durch Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure und Umrühren in Lösung gebracht sei.

Die Untersuchung selbst. Man erkennt solche Pikratpulver leicht an der gelben Farbe und dem bitteren Geschmack. Bringt man sie in Lösung, so kann man damit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure thierische Fasern schön gelb färben. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, z. B. Ammonsulfid, auch Kaliumcyanid, vertieft sich die Farbe sehr, bis ins Rothbraune.

Schwieriger erscheint die quantitative Bestimmung. Vielleicht könnte man nach der Huss'schen Salpeterprobe aus einer abgewogenen Pulvermenge mit einer fünfundzwanzigfachen Menge kochenden Wassers das Pikrat auflösen und dann den Temperaturgrad ermitteln, bei dem sich die ersten Krystalle bilden, doch wären für das Kalium- und Natriumsalz besondere Tabellen zu berechnen, auch dürften die ebenfalls gelösten Nitrate und Chlorate störend einwirken. Umgekehrt hindert die Pikrinsäure auch die Bestimmung der Salpetersäure sehr, da sich die Gruppe NO_2 auch an der Oxydation des Eisens betheiligt.

8) Knallquecksilber.

Knallquecksilber in Zündmischungen wird durch Kochen mit Königswasser in Quecksilberchlorid verwandelt, welches man als metallisches Quecksilber (durch überschüssiges Zinnchlorür) oder als Quecksilbersulfid (durch Schwefelwasserstoff) bestimmt. Beigemischte Chlorate und Nitrate lassen sich durch Auslaugen von dem schwer löslichen Knallquecksilber trennen und wie gewöhnlich bestimmen. Schwefel und Antimonsulfid werden mit dem Quecksilbersalz durch Königswasser gelöst und wie gewöhnlich bestimmt.

9) Zündhölzer.

Uebersicht. Man kann a) Zündhölzer mit gewöhnlichem Phosphor, b) solche mit amorphem Phosphor, c) solche ohne jeden Phosphorgehalt unterscheiden. Letztere sind indessen wegen ihrer schwierigen Entzündung wenig in Gebrauch gekommen und werden daher im Folgenden nicht besonders berücksichtigt [1]).

An den verschiedenen Zündhölzern muss man folgende Gruppen von Substanzen beachten:

[1]) Eine Ausnahme machen die Antiphosphoriten des Referenten, die als Zündmittel Rhodanblei, als Oxydationsmittel Kaliumchlorat, als Verbrennungsmittel Schwefelantimon, Bleiglanz oder Blende, als Reibstoffe Gyps und Glaspulver, als Bindungsmittel essigsauren Leim enthalten und auf jeder rauhen Reibfläche sich sicher entzünden und den besten Phosphorhölzern nicht nachstehen.

A. *In der Zündmasse*, dem Kopf des Zündhölzchens:

a) Verbrennliche: Phosphor, gewöhnlicher und amorpher; Schwefel, frei oder mit Phosphor verbunden; Schwefelmetalle, z. B. Antimonsulfid; weiter Kupferoxyd-Ammon-Hyposulfit, Bleiferrocyanid, Rhodanblei etc.

b) Sauerstoffträger: Kalium-, Baryum-, Bleinitrat, Mennige, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Kaliumchlorat, Bikaliumpyrochromat, Bleichlorit.

c) Farbstoffe: Ausser den oben genannten färbenden Oxyden und Sulfüren Ultramarin, Smalte, Ocker, Eisenoxyd, Kreide, Kaolin, Gyps, auch organische Farbstoffe, z. B. Indigcarmin, Anilinfarben, letztere meist zuletzt, in alkoholischer Lösung aufgetragen.

Sie ergeben so einen metallischen Lüster. Einen dunkelbleigrauen Lüster erhält man auch, wenn man die noch feuchten Zündholzköpfe einer Bleinitrat haltenden Masse dem Schwefelwasserstoffgase aussetzt.

d) Reibstoffe: Ausser verschiedenen Körpern der Classen b) und c) noch Bimsstein, Glaspulver, feiner Quarzsand, Infusorienerde.

e) Klebmittel: Gummi und Leim, seltener Dextrin.

B. *An und in den Hölzchen selbst*: an dem Kopfende Schwefel oder Paraffin, seltener Stearinsäure oder Harz, mit denen die Hölzchen getränkt sind. Sie sollen auch unter Umständen an dem nicht überzogenen Theile mit Borsäure imprägnirt werden, damit sie nach der Benutzung nicht fortglimmen. Die Hölzchen sind endlich häufig mittelst einer Rothholzabkochung etc. roth gefärbt.

Statt der Hölzer finden sich auch dünne Wachslichter, salpetrisirte Pappe, Zündschwamm etc. als Unterlage benutzt.

Die Zündmasse selbst ist stets als dickliche, syrupöse Masse mit wässerigem Lösungsmittel aufgetragen und durch Austrocknen fixirt, sie kann daher durch Wasser, am besten durch lauwarmes, von den Hölzern abgelöst und der Untersuchung unterworfen werden.

Die Untersuchung selbst. Qualitative Untersuchung. Hierzu genügt beim Phosphor der Geruch, das Leuchten im Dunkeln, endlich nach dem Kochen mit Salpetersäure die Ermittelung der Phosphorsäure, z. B. durch den Molybdänniederschlag [1]).

Das Kaliumchlorat verräth sich durch die explosionsartige Entzündung.

Zur weiteren Analyse weicht man die Hölzer mit lauem Wasser ein, spült den Ueberzug ab und filtrirt. Im Filtrat finden sich die Nitrate des Kaliums, des Bleies, des Baryums, das Kaliumchlorat und

---

[1]) Wo rother Phosphor vorliegt, lassen die beiden ersten Reactionen im Stich, hier muss man zur Oxydation mit Salpetersäure greifen. Doch zeigt sich das Leuchten und Verbrennen desselben, wenn man nach Ausziehen der oxydirenden Salze den Rückstand auf dem Platinspatel erhitzt.

Bikaliumpyrochromat, endlich das Kupferoxyd-Ammon-Hyposulfit. Die Salpetersäure wird durch Eisenvitriol und Schwefelsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelsäure, das Baryum durch letztere allein, das Kaliumchlorat durch Abdampfen und Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, das Bikaliumpyrochromat durch Bleiacetat, das Kalium überhaupt durch Platinchlorid oder Weinsäure nachgewiesen. Die blaue Farbe zeigt eventuell Kupfersalze an. Leim wird durch Gerbstoff gefällt, Gummi giebt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker (Kupferreaction). Stärkegummi soll durch Jodlösung sich röthlichblau färben. Die organischen Farben gehen ebenfalls in die Lösung über.

Im Rückstande finden wir gewöhnlichen Phosphor durch Leuchten beim Erwärmen, besonders wenn man ein Theilchen in einem Kolben mit Wasser kocht und den Wasserdampf in einem weiten, nach unten gebogenen, durch Stopfen auf den Kolben aufgesetzten Glasrohre sich condensiren lässt, es findet sich dann in dem Rohre im Dunkeln eine leuchtende Zone. — Schwefel wird durch Kochen mit Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt. Mennige und Bleisuperoxyd lösen sich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwickelung, ebenso auch Mangansuperoxyd. Im Filtrat nachgewiesenes Blei oder Mangan entscheidet für das Eine oder das Andere, die Farbe des Rückstandes zwischen Mennige und Bleisuperoxyd. Sehr gewöhnlich findet man im Filtrat Bleinitrat, im Rückstande Bleisuperoxyd, mit mehr oder weniger Mennige vermischt; es liegt dann sogenannte salpetersaure Mennige vor, die man erhält, indem man feingeriebene Mennige mit starker Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und zerreibt. Pb_3O_4 erfordert zur vollkommenen Zersetzung $2NO_2OH$. In der Praxis wird meist nur 1 bis 1,5 NO_2OH angewendet. Der Rückstand zeigt dann unter der Lupe braune und rothe Körnchen neben einander. Sollte die Farbe fehlen und trotzdem Chlorentwickelung eintreten, so deutet dies auf Bleichlorit, welches durch Referenten im Gemisch mit Antimonsulfid als Grundlage phosphorfreier Hölzer empfohlen wurde. — Die Gegenwart von Rhodanverbindungen wird in verdünnter salpetersaurer Lösung durch rothe Reaction mit Eisenchlorid erkannt. Antimon-Eisen-Bleisulfid werden durch Königswasser gelöst und an den betreffenden Reactionen erkannt, die blaue Farbe des Ultramarins wird durch Salzsäure zerstört, Smalteblau bleibt unverändert, ebenso die sonstigen Reibstoffe, Kreide und Gyps werden nur benutzt, um die Explosionsheftigkeit des Kaliumchlorats zu mässigen. Aufbrausen mit Salzsäure, Nachweisung des Calcium- und Schwefelsäuregehaltes giebt die Entscheidung. — Nach der Digestion des Rückstandes mit Salpetersäure kann man mit Alkohol oder Ligroin Stearinsäure, Wachs, Paraffin aus dem Unlöslichen ausziehen. In der Masse wird man selten etwas davon finden. Höchstens setzt man der alkoholischen Lösung der Anilinfarbstoffe, die man als Ueberzug aufträgt, etwas Harz zu, um

dadurch gleichzeitig das Anziehen von Feuchtigkeit durch die Masse zu verhindern.

Quantitative Untersuchung. Bei dieser ist es schwierig, eine feste Grundlage für das Abwägen der zu analysirenden Substanz zu gewinnen. Abschaben, Pulvern, Mischen würde zur Entzündung führen. Man kann entweder eine Anzahl Hölzer [1]), im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wägen, die Zündmasse durch Wasser ablösen und die leeren Hölzer wieder trocknen und aufs Neue wägen, oder man begnügt sich damit, die relativen Verhältnisse zwischen den wichtigsten Bestandtheilen der Masse bei einer beliebigen Substanzmenge festzustellen. In einer Portion bestimmt man dann z. B. das Verhältniss zwischen Blei und Phosphor, in einer anderen Menge zwischen Blei und Schwefel, in einer dritten zwischen Blei und Kalium resp. Kaliumnitrat u. s. w. und hilft sich bei den schwerer quantitativ zu bestimmenden Substanzen, organischen Farbstoffen, Leim etc., durch Probiren.

Die quantitative Bestimmung wird sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Gehaltes an Phosphor, Schwefel, Blei, Kalium, Salpetersäure, Chlorsäure und Reibstoffe beschränken.

Man schlägt aus der wässerigen Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt ab, wäscht, trocknet, glüht im Porcellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure und Schwefelsäure, glüht und berechnet als Bleisulfat. Das Filtrat mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht, liefert sämmtliches Kalium. Salpetersäure wird nach der Reduction durch Zink und Eisen in alkalischer Lösung als Ammoniak bestimmt, Chlorsäure nach der Reduction durch Ferrosulfat und Schwefelsäure als Silberchlorid gewogen. — Durch Eindampfen einer Portion des Filtrats zur Trockne kann man schliesslich die organischen Bindemittel als Differenz gegen die übrigen Bestimmungen ermitteln. — Der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht, filtrirt und mit Molybdänmischung gefällt, giebt den Phosphor. Die unlöslichen Bleiverbindungen werden am besten durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und wenig Oxalsäure in Lösung gebracht und dann als Bleisulfat oder maassanalytisch als Bleichromat bestimmt. — Der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure gekocht, giebt den Schwefel als Schwefelsäure. Es bleiben dann nur die unlöslichen Reibstoffe im Rückstande und können nach dem Glühen gewogen werden.

Reibflächen, wie bei den schwedischen Hölzern, enthalten meist amorphen Phosphor, Antimonsulfid, Schwefelkies, Sand, Gummi. Man spült die Masse von dem Papier ab und untersucht sie in der oben angegebenen Art.

---

[1]) Natürlich kann man, um das Holzgewicht zu reduciren, nur die abgeschnittenen Holzenden dieser Operation unterziehen.

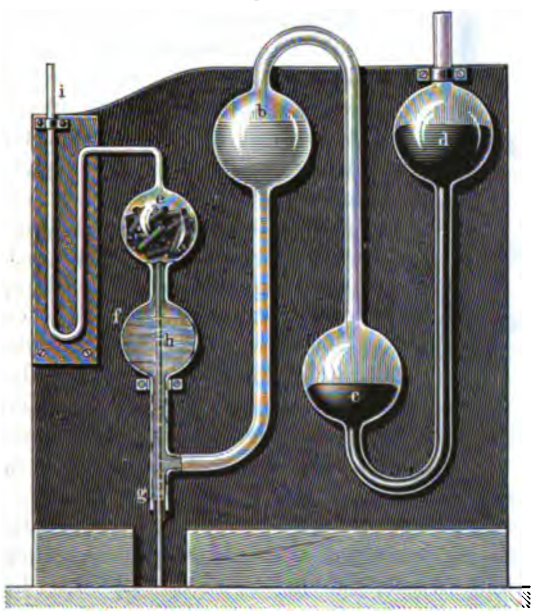
Gegenprobe der Analyse. Man stellt nach den Daten der Analyse die Mischung und zwar am besten in der Art dar, dass man Gummi oder Leim als möglichst dicke Lösung mit dem Phosphor auf dem schwach geheizten Wasserbade innig verreibt, bis kein Körnchen desselben mehr zu erkennen ist, hierauf den Schwefel, die Oxydations- und Färbmittel im feinst geriebenen Zustande zusetzt und endlich geschwefelte oder paraffinirte Hölzchen eintaucht und darauf trocknen lässt; dieselben müssen dann im Aussehen, in der Haltbarkeit gegen Feuchtigkeit, in dem Festhalten der Köpfe an den Hölzern, in der Leichtigkeit und Sicherheit der Zündung mit der untersuchten Probe übereinstimmen.

NACHTRÄGE.

Generator- und Rauchgase.

Zu Seite 124. Wasserstoffpipette. Um das Eindringen von Luft zu verhüten, verwendet W. Hempel[1]) statt der früher beschriebenen Wasserstoffpipette eine zusammengesetzte Absorptionspipette, bei welcher

Fig. 124.



an Stelle der ersten grossen Kugel zwei kleine Kugeln getreten sind (Fig. 124). In die obere Kugel *e* werden von *g* aus Stücke von chemisch reinem Zink und, behufs schnellerer Entwickelung des Wasserstoffes, einige Platinblechschnitzel gefüllt. Um diese Stücke in *e* zu erhalten, wird ein Glasstab bis in *e* hineingeschoben, welcher in *g* durch ein übergeschobenes kurzes Gummistück abgedichtet ist. Nach dem Einbringen des Zinkes wird mittelst eines Trichters mit sehr langer Röhre durch die Capillare *i* zehnfach verdünnte Schwefelsäure eingefüllt. Der während dieser Operation entwickelte Wasserstoff befreit die Schwefelsäure von etwa absorbirter Luft und erfüllt gleichzeitig die Kugeln *b* und *c*. Sind etwa 100 ccm Säure eingeflossen, so giesst man in *d* etwas Quecksilber

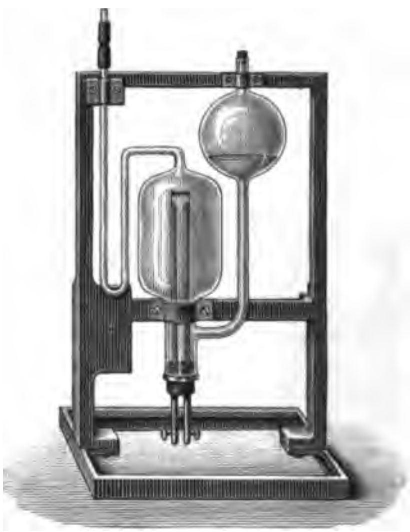
---

1) Gasanalytische Methoden von W. Hempel, 2. Aufl., S. 102.

und schliesst die Capillare *i* durch ein aufgesetztes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn. Nach kurzer Zeit wird die Schwefelsäure durch den Wasserstoff in die Kugel *h* und *b* gedrängt und die weitere Entwickelung des letzteren bis zu einer etwaigen Entnahme des Gases verhindert. Das Eindringen von Luft in den Apparat wird durch den Quecksilberverschluss *cd* vermieden, sowie durch eine in die Capillare *i* gedrückte kurze Wassersäule.

Zu S. 127. Bestimmung des Methans. Cl. Winkler[1]) umgeht die Anwendung der Explosionsmethode durch Verbrennung des Methans mittelst einer elektrisch glühenden Platinspirale. Er benutzt eine Hempel'sche tubulirte Pipette (Fig. 125), in welche mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens zwei Elektroden aus lackirtem Messing von 175 mm Länge und 5 mm Dicke eingesetzt sind. Diese tragen am unteren Ende Oeffnungen zur Aufnahme von Leitungsdrähten, welche zu zwei kleinen Grove'schen Elementen führen; am oberen Ende sind sie mit Einschnitten versehen, in welche man mit Hülfe kleiner Schrauben die etwa centimeterlangen Enden einer Platinspirale einklemmt. Letztere wird hergestellt, indem man einen 0,35 mm starken Platindraht in etwa sechs Windungen über eine 1,3 mm dicke Stahlnadel wickelt. Um eine Verschiebung der Elektroden zu verhindern, sind dieselben durch einen bis etwa zur Mitte geschobenen, doppelt durchbohrten Kork (in der Zeichnung nicht angegeben) zusammengekoppelt. Die Platinspirale steht ungefähr 2 bis 2,5 cm von der oberen Wölbung der ganz mit Wasser gefüllten Pipette ab.

Fig. 125.



Soll Methan mittelst des beschriebenen Apparates bestimmt werden, so entfernt man zunächst Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Seite 129 bis 131 beschriebenen Weise. In Betreff des Kohlenoxyds soll hier noch einmal besonders bemerkt werden, dass eine hinlänglich genaue Bestimmung desselben nur möglich ist, wenn man das zu untersuchende Gas zuerst in einer zusammengesetzten Pipette mit wiederholt gebrauchter ammoniakalischer Kupferchlorürlösung schüttelt und darauf in einer zweiten

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, S. 286.

Pipette mit wenig gebrauchter Lösung [1]). Zu dem Gasreste, welcher nach Entfernung der genannten Gase aus Methan, Sauerstoff und Stickstoff besteht, giebt man noch so viel Luft, dass auf 1 Vol. Methan mindestens 2 Vol. Sauerstoff kommen.

Behufs Verbrennung des Methans verbindet man die das Gasgemisch enthaltende Bürette mittelst einer Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Verbrennungspipette, schliesst den Strom und lässt das Gas langsam in die Pipette treten. Nachdem in dieser das Wasser bis zur Blosslegung der Platinspirale verdrängt ist, geräth letztere ins helle Glühen, und die Verbrennung vollzieht sich in etwa einer Minute ruhig und gefahrlos, falls man den Rest des Gases allmälig übertreten lässt. Lässt man das Gas dagegen sehr schnell zutreten, oder schliesst man den Strom erst nach dem Ueberfüllen des Gases, so kann eine kräftige Explosion eintreten, welche den Kautschukpfropfen mit den Elektroden und das Wasser aus der Pipette schleudert. Die Stärke des Platindrahtes muss der Stärke des Stromes angepasst sein; ein zu dünner Draht schmilzt ab, ein zu dicker wird dagegen nicht heiss genug. Nach Beendigung der Verbrennung unterbricht man den Strom, lässt die im oberen Theile ziemlich heiss gewordene Pipette sich etwas abkühlen, füllt dann das Gas in die Bürette zurück und verfährt weiter, wie früher bei der Explosionsmethode angegeben ist.

Zu S. 128. Apparate zur Gasanalyse nach Drehschmidt. Die gebräuchlichen Apparate zur Analyse von Gasen zeigen den Uebelstand, dass die Aenderungen in der Temperatur und dem Drucke der Luft des Arbeitsraumes die Messungen der Gasvolumina beeinflussen, und dass hierdurch Fehler herbeigeführt werden, oder zur Vermeidung dieser mehr oder weniger umständliche Correctionen erforderlich sind. Bei seinem Apparate zur Bestimmung des Kohlendioxyds und der Feuchtigkeit der Luft vermeidet Pettersson [2]) dies in sehr sinnreicher Weise, indem er das Gasmessrohr mit einem Compensationsrohr, in welchem sich ein abgeschlossenes Luftvolumen befindet, durch ein Differentialmanometer verbindet. Letzteres besteht aus einem etwa 1 mm weiten, schwach nach unten gebogenen, getheilten Glasrohre und enthält einen 3 bis 4 mm langen Flüssigkeitsfaden aus gefärbter, concentrirter Schwefelsäure oder hochsiedendem Petroleum. Mess- und Compensationsrohr befinden sich in demselben mit Wasser gefüllten Gefässe, so dass Temperaturschwankungen sich bei beiden in gleicher Weise geltend machen. Stellt man daher bei späteren Messungen das Quecksilberniveau in dem Messrohre so ein, dass der Flüssigkeitsfaden des Manometers die zu Anfang innegehabte Lage wieder einnimmt, so sind die Aenderungen durch Druck und Temperatur eliminirt.

---

[1]) Drehschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2752; 21, 2158. Cl. Winkler, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 270.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 467; Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2129.

Hempel[1]) hat dieses Princip auf seine bekannte Gasbürette angewendet. Er ersetzt das Pettersson'sche Manometer durch ein solches von U-förmiger Gestalt, welches je nach der Fällung mit Quecksilber oder Wasser 6 oder 3 mm weit ist und an beiden Enden in capillare Rohre übergeht. Letztere werden durch kurze Gummistücke mit den Ausgangsenden der Bürette und des Compensationsrohres verbunden. Bei den Messungen wird die Absperrflüssigkeit des Messrohres so eingestellt, dass die Flüssigkeit des Manometers in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Dieser Apparat zeigt jedoch einige Uebelstände. Es ist nicht leicht zu beobachten, ob das Manometer in der verlangten Weise eingestellt ist, so dass durch diese Unsicherheit auch die genaue Messung des Gasvolumens beeinträchtigt wird. Haben sich ferner die Temperatur und der Druck der Luft des Arbeitsraumes einigermaassen geändert, so muss man beim Beginn einer neuen Analyse erst die Gummiverbindung zwischen Compensationsrohr und Manometer lösen, damit nicht diese Aenderung das Arbeiten unbequem macht. Ausserdem befindet sich über der Flüssigkeit in dem einen Manometerschenkel, welcher mit der Bürette in Verbindung steht, ein Theil des zu untersuchenden Gases, welcher bei jeder neuen Operation in die Bürette zurückgesaugt werden muss. Ist letztere beinahe ganz mit Gas gefüllt, so führt dieses Zurücksaugen zu Fehlern. Man muss dann die mit der Bürette durch einen Gummischlauch verbundene Niveaukuppel so weit senken, dass das Gas bis in den Schlauch zurücktritt. Hier bleiben nachher leicht einige Gasblasen zurück.

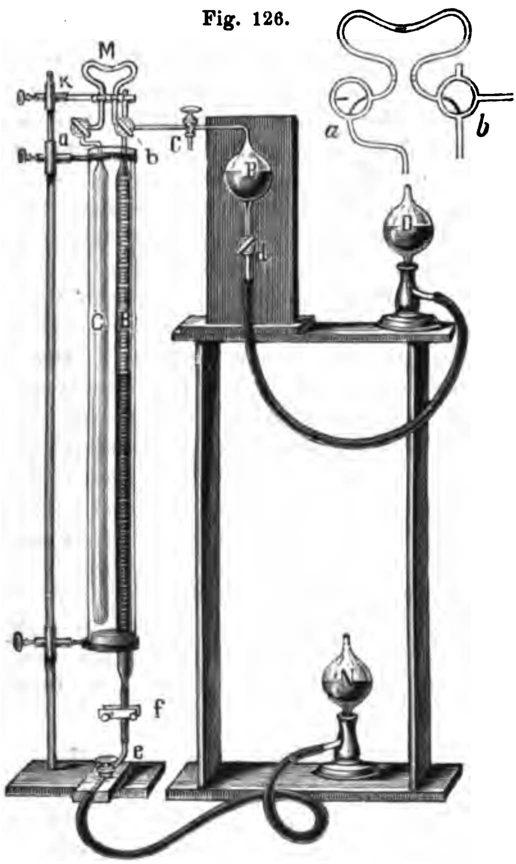
Ref. hat in letzter Zeit bei seinen Gasuntersuchungen einen ähnlichen Apparat (Fig. 126) verwendet, bei dem diese Uebelstände jedoch vermieden sind. Die Compensationsvorrichtung schliesst sich mehr an die von Pettersson ursprünglich gegebene Form an. Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* hat die aus der Figur ersichtliche Art der Bohrung und ermöglicht die Communication der Bürette mit den beiden seitlichen capillaren Ansatzrohren. Von diesen ist das eine aufwärts gebogen und führt zu dem Differentialmanometer *M*, während das andere durch einen übergeschobenen Gummischlauch mit einer Pipette verbunden werden kann. Ausserdem kann das Manometer durch Hahn *b* mit dem oberen senkrechten Ansatzrohr des letzteren und mit der äusseren Luft in Communication gesetzt werden.

Das Compensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* versehen, welcher eine aus der Figur ersichtliche eigenthümliche Bohrung hat. Je nach der Stellung dieses Hahns communiciren *C* und *M* mit einander oder mit der äusseren Luft, oder sie sind beide abgeschlossen. Das Manometer *M* mit dem Flüssigkeitstropfen sitzt dicht auf den beiden aufwärts gebogenen seitlichen Ansatzrohren der Hähne *a* und *b* und ist mit denselben durch übergeschobene Gummistücke gasdicht verbunden. *C*, *B*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2340.

und *M* werden durch eine Klemme *K* gehalten. Bürette und Compensationsrohr befinden sich in einem mit Wasser gefüllten Glascylinder, der unten durch einen Gummistopfen geschlossen ist. Die Bürette geht durch den Stopfen hindurch und ist durch einen Gummischlauch mit dem Rohr *e* verbunden. Dasselbe enthält einen einfachen Durchgangshahn und ist in einem Holzklötzchen befestigt. Der Gummischlauch kann durch eine Schraubenklemme *f* behufs genauer Einstellung des Flüssigkeitsfadens in *M* zusammengepresst werden. An das Rohr *e* schliesst sich noch ein längerer Gummischlauch an, welcher zu einer Niveaukugel *N* führt. Als Absperrflüssigkeit wird in dem Apparate Quecksilber verwandt. In dem mit Wasser gefüllten Umhüllungscylinder befindet sich ein Rührer, welcher aus einem passend ausgeschnittenen, an einem starken Drahte befestigten Kupferblech besteht. Mit demselben rührt man vor jeder Messung das Wasser erst um, damit Mess- und Compensationsrohr überall dieselbe Temperatur annehmen. In beide Rohre bringt man einen Tropfen Wasser, damit die Gase in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande gemessen werden.

Fig. 126.



Die Bürette *B* ist mit einer 600 mm langen Millimetertheilung versehen. Zum Zwecke der Calibrirung ersetzt man den Gummischlauch zwischen *B* und *e* durch ein Glasrohr, welches den Zwischenraum zwischen den beiden Rohrenden ganz ausfüllt und mit diesen durch übergeschobene Gummistücke dicht verbunden ist. Ausserdem schiebt man in das zur Niveaukugel *N* führende, vorher mit Quecksilber gefüllte Ansatzrohr des Hahnes *e* bis dicht an diesen ein die Weite des Rohres fast ausfüllendes Capillarrohr ein. Dasselbe ist an dem hervorragenden Ende leicht

abwärts gekrümmt und durch einen über beide Rohre geschobenen Gummischlauch unverrückbar befestigt. Durch einen längeren Schlauch verbindet man dasselbe mit der Niveaukugel *N* und kann durch Heben der letzteren die Bürette *B* mit Quecksilber füllen. Es empfiehlt sich, hierbei nach Schliessung des Hahnes *b* und Oeffnung von *e* die Niveaukugel möglichst niedrig zu stellen und durch Anklopfen die Bürette gelinde zu erschüttern, damit an den einzelnen Verbindungsstellen noch haftende Luftblasen emporsteigen. Ist dies geschehen, so lässt man das Quecksilber so weit emporsteigen, dass es aus dem rechten seitlichen Ansatzrohr von *b* austritt, und stellt den Hahn *b* so, dass das obere und das rechte Ansatzrohr mit einander communiciren. Durch Saugen an dem letzteren entfernt man die in der Verbindungsleitung vorhandenen Quecksilbertröpfchen. Nach Abnahme des zur Niveaukugel führenden Gummischlauches lässt man aus der Bürette so lange immer eine gewisse Menge Quecksilber, welche in dem oberen nicht cylindrischen Theile einen Raum von etwa 2 mm, in dem unteren cylindrischen Theile von 25 bis 30 mm einnimmt, abfliessen, bis man nahe an das Ende der Theilung gekommen ist. Die abgeflossenen Quecksilbermengen werden jedesmal in einem tarirten Gefässe aufgefangen und gewogen. Ebenso wird jedesmal der Stand des Quecksilbers genau abgelesen. Aus der Länge und dem Gewichte der zuletzt abgeflossenen Quecksilbersäule lässt sich das Gewicht des Quecksilbers berechnen, welches den noch übrig bleibenden, bis 600 mm reichenden Raum ausfüllt. Durch Addition der einzelnen Gewichte erhält man das Gesammtgewicht des Quecksilbers, welches die Bürette vom Hahne *b* bis zum letzten Theilstriche fasst. Man setzt den Inhalt dieses Raumes gleich 100 und berechnet, wie gross der Werth jedes einzelnen Millimeters innerhalb der einzelnen ausgemessenen Theile der Bürette ist, indem man jedes einzelne mit 100 multiplicirte Gewicht durch das Gesammtgewicht und die Länge jeder Quecksilbersäule dividirt. Man stellt die Resultate in einer Tabelle zusammen, welche zeigt, wie gross der Werth des Raumes vom Hahn *b* bis zu irgend einem Theilstrich ist, z. B.:

429 mm	Werth:	72,057	Differenz	für	1 mm:	0,166
430 „	„	223	„	„	1 „	165
431 „	„	388	„	„	1 „	166
432 „	„	554	„	„	1 „	165
600 „	„	100,000				

Zur Ablesung des Quecksilberstandes eignet sich sehr gut ein in kurzem Abstande von der Bürette aufgestelltes Ablesemikroskop von Schmidt & Haensch in Berlin, welches einen durch Umdrehung einer getheilten Trommel zu bewegenden ausgespannten Faden enthält. Dieser wird auf das Niveau eingestellt und bis zum nächsten Theilstriche verschoben. Da 1 mm gleich drei ganzen Trommelumdrehungen ist, so kann man noch mit Sicherheit 0,05 mm messen.

Zur Ausführung von Absorptionen wird das in der Bürette gemessene Gas in besondere Pipetten übergeführt. Die vom Ref. gebrauchten Pipetten weichen in der Form etwas ab von denen Hempel's. Die Pipettenkugel *P* hat eine horizontale Ausgangscapillare mit capillarem Dreiweghahn *c* und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d* über, welches durch einen Gummischlauch mit der Niveaukugel *O* verbunden ist. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. In dieselbe kann durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagens durch das Schwanzstück von *c* eingeführt werden. Ebenso leicht kann das Reagens auch wieder herausgebracht werden. Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten Pipette, welche ganz von dieser angefüllt ist, ist *O* mit *P* fest durch ein Glasrohr verbunden. Man erleichtert sich die Arbeit, wenn man für jedes einzelne Absorptionsmittel eine besondere Pipette gebraucht.

In Betreff der Hähne mit den capillaren Ansatzrohren ist noch zu bemerken, dass meistens die Capillarrohre mit einer kegelförmigen Erweiterung angesetzt sind. Solche Hähne haben einen zu grossen schädlichen Raum und geben zu nicht unbedeutenden Fehlern Veranlassung. Auch massive Glashähne sind nicht geeignet, da die Bohrungen immer zu weit sind. Die von Geissler in Bonn gelieferten Hähne zeigen diesen Fehler nicht.

Behufs Ausführung einer Analyse saugt man in die Bürette ein Stück über das Ende der Theilung hinaus Gas ein und verbindet durch Drehen des Hahnes *b* dessen oberes und rechtes Ansatzrohr. Durch Heben der Niveaukugel *N* lässt man das Quecksilber wieder bis nahe zum Theilstrich 600 steigen, schliesst Hahn *e*, rührt das Wasser des Umhüllungsrohres um und hebt den Ueberdruck des Gases durch kurzes Oeffnen von *b* auf. Man presst dann durch die Schraubenklemme *f* den Gummischlauch so lange zusammen, bis das Quecksilber genau zum Theilstrich 600 gestiegen ist, was man durch das Ablesemikroskop beobachtet. Man lässt zur Aufhebung des noch vorhandenen geringen Ueberdrucks die Bürette einen Augenblick mit der Luft communiciren und setzt sie hierauf durch entsprechende Drehung von *b* mit dem Manometer *M* in Verbindung. Ein Gleiches geschieht mit dem Compensationsrohr *C*, welches vorher mit der äusseren Luft communicirte. Der Flüssigkeitsfaden in *M* nimmt jetzt eine bestimmte Lage ein, welche bei allen späteren Messungen wieder herzustellen ist. Derselbe ist ungefähr 5 mm lang und besteht zweckmässig, namentlich wenn man erst beginnt, mit dem Apparate zu arbeiten, aus mässig concentrirter, gefärbter Schwefelsäure; später und bei sehr genauen Messungen kann man statt dessen auch hochsiedendes Petroleum verwenden. Durch die oben beschriebene Einstellung auf 600 hat man erreicht, dass das zu untersuchende Gas einen Raum von 100 einnimmt und dass der Procentgehalt der nachher absorbirten Gase direct aus der Calibrationstabelle zu entnehmen ist.

Zur Vornahme einer Absorption wird die Bürette mit einer Pipette durch ein kurzes Stück Gummischlauch derartig verbunden, dass die beiden Enden der Ansatzrohre von *b* und *c* sich dicht berühren, wobei man den Hahn *c* so stellt, dass die bis zum Hahn gefüllte, einige Cubikcentimeter Reagens enthaltende Pipettenkugel abgesperrt ist. Oeffnet man jetzt den Hahn *d* und gleichfalls den Hahn *c* nach der Bürette zu, so verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden des Reagens in dem Capillarrohr um einige Centimeter und bleibt dann stehen, falls die Verbindung dicht ist. Um das Gas in die Pipette überzuführen, stellt man zuerst den Hahn *c* so, dass Compensationsrohr und Manometer von einander und von der äusseren Luft abgeschlossen sind, öffnet dann erst die Bürette nach der Pipette zu und treibt das Gas in diese durch Heben der Niveaukugel *N*. Man lässt hierbei das Quecksilber bis gerade zum Hahn *b* steigen, und bewirkt dies nach Schliessung von *e* durch Benutzung der Schraubenklemme *f*. Wird das zu absorbirende Gas nur langsam aufgenommen, wie z. B. grössere Mengen Sauerstoff, so schliesst man die Pipette durch Hahn *c* ab, löst die Gummiverbindung, schüttelt kräftig um und verbindet dann wieder mit der Bürette. Bei leicht absorbirbaren Gasen, wie Kohlendioxyd, ist dies nicht erforderlich, da die verbundene Pipette noch so weit beweglich ist, dass man sie etwas schräg halten und das Reagens durch gelinde Erschütterungen in Bewegung versetzen kann. Nach vollendeter Absorption öffnet man Hahn *e* und saugt den Gasrest nach der Bürette zurück. Ist das Reagens fast bis zum Capillarrohr der Pipette gestiegen, so schliesst man Hahn *d* so weit, dass das Steigen nur noch sehr langsam erfolgen kann und dreht ganz zu, wenn das Reagens beim Hahn *c* angelangt ist. Man hebt nun die Niveaukugel *N* so hoch, dass ihr Quecksilberspiegel mit dem der Bürette in gleicher Höhe liegt und schliesst Hahn *e*. Stellt man jetzt die Verbindung zwischen Bürette und Manometer *M* her, so verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden in letzterem nach rechts oder links. Durch die Schraubenklemme *f* macht man diese Verschiebung rückgängig und setzt hierauf auch Compensationsrohr und Manometer in Communication. In Folge hiervon und des Umrührens des Wassers im Umhüllungsrohre bewegt sich der Flüssigkeitsfaden meistens von Neuem. Durch die Schraubenklemme *f* bringt man ihn wieder in seine ursprüngliche Lage und nimmt dann die Ablesung des Gasvolumens vor [1]).

Bestimmung von Methan, bezw. zusammen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Drehschmidt unter Anwendung des vorhin beschriebenen Apparates. Bei der Untersuchung von Gasgemischen bleibt nach Wegnahme der leicht direct absorbirbaren Bestandtheile gewöhnlich ein Rest, welcher aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. In der technischen Gasanalyse bestimmt man auch noch das

---

[1]) Die beschriebenen Apparate sind in bekannter guter Ausführung zu beziehen von Dr. R. Muencke. Berlin NW., Louisenstrasse 58.

Kohlenoxyd durch Absorption mit Kupferchlorürlösung, jedoch fällt diese Bestimmung in Folge der lockeren Bindung des Kohlenoxyds nicht sehr genau aus. Wasserstoff findet man nach Zumischung von überschüssiger Luft durch Verbrennung in einer Capillare mit Palladiumasbest. Ist hierbei viel Wasserstoff vorhanden, oder ist der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff nicht hinreichend durch Stickstoff verdünnt, oder wird die Capillare zu stark erhitzt, so verbrennt häufig gleichzeitig eine geringe Menge Methan. Letzteres Gas wird meistens nach der Explosionsmethode bestimmt. Die Anwendung derselben ist nicht sehr bequem, da das Verhältniss der brennbaren Gase zu dem der nicht brennbaren sich in bestimmten Grenzen bewegen muss. Ist die Menge der ersteren zu gross, so besteht die Gefahr der Zertrümmerung der Apparate und theilweisen Oxydation des Stickstoffs, ist sie dagegen zu klein, so ist die Verbrennung unvollkommen oder tritt gar nicht ein. Im ersten Falle ist eine Zumischung von Stickstoff in Form von Luft nöthig, im zweiten von Knallgas. In Folge dieses Umstandes kann immer nur ein geringes Volumen des brennbaren Gases zur Untersuchung verwendet werden, so dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler die Resultate der Analyse sehr merkbar beeinflussen. Ausserdem muss man auch die Zusammensetzung des Gases bereits annähernd kennen, um danach die Explosionsverhältnisse zu wählen. In der exacten Gasanalyse über Quecksilber werden die oben genannten drei Gase nur durch Explosion bestimmt. Die Methode erfordert aber Uebung und ein sehr sorgfältiges Arbeiten, um zuverlässige Resultate zu liefern.

Auch bei der oben beschriebenen Verbrennungspipette von Winkler muss der Sauerstoff verdünnt in Form von Luft angewendet werden.

Ostat[1]) hatte vor längerer Zeit an seinem bekannten Apparate zur technischen Gasanalyse ein Capillarrohr aus Platin angebracht, in welchem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nach Zumischung von Luft durch Erhitzung des Rohres verbrannt werden sollten. Diese Vorrichtung fand keine Verbreitung, weil nur ein kleines Volumen der brennbaren Gase in Folge des hinzugefügten Luftstickstoffs verbrannt werden konnte, und weil die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nur vollständig erfolgte, wenn gleichzeitig eine gewisse Menge Wasserstoff vorhanden war. Reiner Sauerstoff wurde nicht angewendet, weil man Explosionen befürchtete; ausserdem konnte eine Diffusion des Wasserstoffs durch das glühende Platin eintreten. Ref.[2]) zeigte dagegen, dass eine Diffusion nicht eintritt, wenn Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist, dass unter Einhaltung gewisser Bedingungen auch Explosionen nicht stattfinden, selbst wenn bei Anwendung von reinem Sauerstoff das Gasgemisch annähernd die Zusammensetzung des Knallgases hat, und dass die Verbrennung vollständig ist auch bei einer sehr geringen Menge von brennbarem Gas in einem grösseren Volum des Gasgemisches.

---

[1]) Cl. Winkler, Industriegase 2, 198.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3242 bis 3251.

Ref. verwendet ein 19,5 cm langes, gerades Platinrohr von 2 mm Dicke und 0,7 mm lichter Weite, welches nicht durch Löthung hergestellt, sondern aus einem Stücke gezogen ist. Um dasselbe mit den betreffenden Untersuchungsapparaten mittelst kurzer Gummistücke verbinden zu können, ist es an seinen beiden Enden mit aufgelötheten Schlauchstücken aus Messing versehen.

In das Platinrohr werden der ganzen Länge nach drei bis vier dünne Platindrähte eingeführt, so dass der Hohlraum desselben fast vollständig ausgefüllt ist. Es wird dadurch das Eintreten von Explosionen beim Erhitzen verhindert, und der schädliche Raum des Rohres auf ein Minimum reducirt.

Vor dem Gebrauche muss das Rohr auf seine Dichtigkeit geprüft werden. Es geschieht dies am besten, indem man das eine Ende des Platinrohres durch ein Gummirohr mit Glasstab verschliesst und das andere Ende durch ein kurzes Gummirohr mit der Ausgangscapillare der vorher beschriebenen Pipette verbindet. Durch mehrmaliges Heben und Senken der Niveaukugel unter entsprechender Stellung der Hähne verdünnt man die Luft in dem Platinrohre so weit, dass das Quecksilber in dem Capillarrohre der Pipette stehen bleibt, wenn die Niveaukugel 0,3 bis 0,4 m niedriger wie die Pipette gestellt wird. Man erhitzt dann das Platinrohr einige Zeit und beobachtet nach dem Erkalten, ob das Quecksilber zu seiner früheren Stellung zurückkehrt und diese längere Zeit beibehält.

Hat man nun, unter Benutzung des vorher beschriebenen Apparates von Drehschmidt, Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff durch Absorption bestimmt, so fügt man zu dem in der Bürette verbliebenen Gasreste oder einem Theile desselben, welcher aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehen kann, so viel reinen Sauerstoff, dass derselbe zur Verbrennung der brennbaren Gase reichlich genügt, und liest sein Volumen ab. Man schaltet dann das Platinrohr mittelst kurzer, dickwandiger Gummischläuche zwischen Bürette und eine ganz mit Quecksilber gefüllte Pipette, so dass dasselbe dicht an die Capillarröhren der beiden Apparate anstösst. Man stellt hierauf durch geeignete Stellung der Hähne die Verbindung zwischen Bürette und Pipette her und erhitzt das Platinrohr durch einen Bunsenbrenner. Dieser ist behufs Ausbreitung der Flamme mit einem fächerförmigen Aufsatz versehen, so dass der mittlere Theil des Rohres auf eine Länge von 5 bis 6 cm zum Glühen gebracht werden kann. Wird nur auf dunkle Rothgluth erhitzt, so verbrennt nur Kohlenoxyd und Wasserstoff, während Methan beinahe unverändert bleibt. Es ist daher unbedingt erforderlich, das Rohr zum hellen Rothglühen zu bringen, in welchem Falle die fächerförmige Flamme das Rohr eben berührt. Ist die Erhitzung ausreichend, so genügt ein zweimaliges Hin- und Herführen des Gases durch das Platinrohr, um eine vollkommene Verbrennung zu erzielen, selbst wenn das brennbare Gas vorwiegend oder ausschliesslich aus dem schwer verbrennlichen Methan besteht.

Nach der Verbrennung liest man an der Bürette die Volumverminderung (V_c) ab und bestimmt in dem Gasrückstande den Gehalt an Kohlendioxyd (V_k) und nicht verbrauchtem Sauerstoff durch Absorption mit Kalilauge und alkalischem Pyrogallat. Die Bestimmung des Sauerstoffs kann auch ebenso bequem geschehen, indem man überschüssigen reinen Wasserstoff hinzufügt und das Gasgemisch durch eine erhitzte Winkler'sche Verbrennungscapillare mit Palladiumasbest leitet. Der nach der Absorption des Kohlendioxyds verbleibende Gasrest, vermindert um das Volumen des überschüssigen Sauerstoffs, ergiebt die Menge des im untersuchten Gase vorhandenen Stickstoffs. Zieht man diese Grösse von dem zur Verbrennung verwendeten Gasvolumen ab, so erhält man das Volumen (V) der brennbaren Gase ($CO + H_2 + CH_4$), deren einzelne Bestandtheile man nach den von Bunsen[1]) gegebenen Formeln berechnet. Bezeichnet k das Kohlenoxyd, w den Wasserstoff und m das Methan, so ist

$$k = \frac{1}{3} V_k + V - \frac{2}{3} V_c,$$
$$m = \frac{2}{3} V_k + \frac{2}{3} V_c - V,$$
$$w = V - V_k.$$

Ist die Menge der brennbaren Gase nur sehr gering, so kann man statt des reinen Sauerstoffs bequemer atmosphärische Luft zur Verbrennung verwenden. Man muss in diesem Falle von dem zuletzt verbleibenden Stickstoff noch den in der zugeführten Luft enthaltenen abziehen, um die Stickstoffmenge des ursprünglichen Gases zu finden.

Man kann diese Methode der Verbrennung auch anwenden, wenn man nach der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür und des Wasserstoffs nach der Winkler'schen Methode mittelst Palladiumasbest Methan allein ermitteln will.

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 70.

Leuchtgas.

Um die Anwendung einheitlicher Untersuchungsmethoden in Gasanstalten anzubahnen, fand im November 1888 in Karlsruhe, unter dem Vorsitze von Prof. Bunte, eine Versammlung von Gasanstaltschemikern statt. Es wurde zwar ein endgültiger Beschluss auf eine spätere Versammlung verschoben, aber die Prüfung und Anwendung gewisser Methoden empfohlen. Letztere sollen, soweit noch eine besondere Beschreibung erforderlich ist, in den nachfolgenden Zusätzen durch „...“ bezeichnet werden.

Zu S. 135. „Probenahme der Steinkohle. Beim Abladen eines Kohlenwaggons wird die zwanzigste oder dreissigste Schaufel (bezw. Stück) bei Seite geworfen. Dieser Theil, im Gewichte von 500 kg, wird zerkleinert, zu einem Viereck von 10 cm Dicke ausgebreitet und durch Diagonalen getheilt; von den so entstehenden Dreiecken werden zwei gegenüberliegende fortgenommen. Der Rest wird abermals zerkleinert und ebenso getheilt, bis nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operation 8 bis 10 kg übrig bleiben. Diese werden gemahlen, ausgebreitet und schachbrettartig getheilt. Von jedem der Felder wird zur Gewinnung der Endprobe mit dem Löffel eine Probe entnommen.“

Zu S. 136. „Grubenfeuchtigkeit der Kohle. 1 bis 2 kg des gröblich zerkleinerten Materials bleiben zweimal 24 Stunden in einer Schichthöhe von 1 cm bei Zimmertemperatur liegen. Der Gewichtsverlust ergiebt die Grubenfeuchtigkeit.“

Zu S. 136. „Trockenverlust. 10 g Pulver des lufttrockenen Materials werden vier Stunden bei ungefähr 105° getrocknet.“

Zu Seite 136. Kohlenstoff und Wasserstoff. „Bei der Elementaranalyse der Kohle wird zur Bindung der flüchtigen Verbrennungsproducte des Schwefels auf Asbest vertheiltes Bleichromat vorgelegt.“ Man erhält eine recht wirksame Masse, wenn man schwach mit Essigsäure angesäuerte, klare, filtrirte, concentrirte Lösung von Bleiacetat von langfaserigem, weichem Asbest aufsaugen lässt, hierzu eine etwas überschüssige Lösung von Kaliumpyrochromat fügt und das Ganze zur Trockne eindampft. Man bringt die Masse dann in einen Trichter,

wäscht sie mit warmem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht sie gelinde.

Zu S. 137. Bestimmung des Stickstoffs in der Kohle nach Kjeldahl. Zum Zersetzen verwendet man besser statt der Schwefelsäure 20 ccm eines Gemisches von 100 g Schwefelsäure (1,84 specif. Gew.) und 200 g Phosphorsäureanhydrid [1]). Selbst Coaks lässt sich damit vollständig aufschliessen, ohne dass ein Zusatz von Permanganat erforderlich ist. Ref. erhielt nach Zusatz von Permanganat häufig weniger Stickstoff, als ohne denselben.

Fig. 127.



Der in Fig. 36 abgebildete Tropfenfänger verhindert bei der Destillation das Ueberführen der Lauge in die Vorlage nicht vollständig. Sicher wurde dies erreicht durch Anwendung des Gaswaschgefässes von Muencke, Fig. 127. Der Weg der Dämpfe ist durch die Pfeile angedeutet. Die Dämpfe treten am Boden des inneren eingeschmolzenen Glasgefässes durch eine Anzahl feiner Oeffnungen aus und durchdringen eingefülltes, destillirtes Wasser, welches die Oeffnungen eben verschliesst.

Da der Gummipfropfen in dem Halse des Destillationskolbens sehr schlecht haftet, wenn er beim Einfüllen der Lauge von dieser benetzt wird, so geschieht das Einfüllen zweckmässig durch ein am Halse des Kolbens seitlich angeschmolzenes, aufwärts gebogenes Glasrohr, welches während der Destillation durch ein kurzes Gummirohr mit Glasstab verschlossen wird.

Zu S. 143. Die Temperatur im Ofen kann auch zweckmässig mittelst des Pyrometers von Wiborgh [2]) bestimmt werden.

Zu S. 154. Schwefelwasserstoff im Rohgase. „Bunte [3]) misst 100 ccm des Rohgases in seiner Bürette ab und lässt dazu Jodlösung treten. Letztere wird hergestellt, indem man 1,134 g reines Jod in einem Liter Wasser löst; 1 ccm derselben ist gleich 0,1 ccm Schwefelwasserstoff bei 0° und 760 mm Druck. Lässt man diese Lösung allmälig in die Bürette treten, so verschwindet die gelbe Färbung derselben anfangs rasch, später langsamer unter Abscheidung von Schwefel und Trübung der Flüssigkeit. Man fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis die gelbe Färbung bestehen bleibt. Man kann den Endpunkt der Reaction noch deutlicher erkennen durch Eintritt einer bestehenbleibenden, tiefblauen Färbung, wenn man vorher einige Tropfen Stärkelösung in die Bürette bringt."

Zu S. 158. Cyan im Rohgase. Knublauch [4]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Cyan enthaltendes Gas, durch eine alkalische

---

1) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 415.

2) Schilling's Journ. f. Gasbeleucht. 1889, S. 7; Wagner-Fischer, Jahresbericht d. chem. Techn. 1898, S. 21.

3) Schilling's Journ. f. Gasbeleucht. 1888, S. 898.

4) D. R.-P. 41930; Wagner-Fischer, Jahresbericht 1888, S. 90.

Eisenlösung geleitet, leicht Ferrocyanverbindungen bildet, selbst bei Gegenwart einer grösseren Menge Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxyds. Von R. Gasch[1]) und W. Leybold[2]) ist diese Eigenschaft benutzt worden, um Cyan im Rohgase zu bestimmen.

Man leitet das Gas durch drei hinter einander geschaltete Woulff'sche Flaschen, in welchen sich eine Mischung aus Eisenvitriollösung und überschüssiger Natronlauge, d. h. in Natronlauge suspendirtes Eisenoxydulhydrat befindet. Durch dieselbe wird durchgeleitetes Cyan in Ferrocyannatrium umgewandelt. Damit diese Umwandlung vollständig sei, stellt Gasch die Flaschen in einen Blechkasten, dessen Temperatur durch Zu- oder Abfluss von Wasser oder durch eine untergestellte Gasflamme auf 50° erhalten wird. Er filtrirt dann und titrirt das Filtrat, welches bei Anwesenheit von viel Schwefelwasserstoff noch durch Bleicarbonat zu entschwefeln ist, mit Zinklösung nach einer bei Reinigungsmasse zu beschreibenden Methode.

Leybold kocht dagegen den Inhalt der Flaschen eine Viertelstunde, filtrirt, bringt das Filtrat auf 500 ccm, säuert einen Theil desselben an und fällt das Cyan durch Eisenchloridlösung als Berlinerblau. Letzteres wird abfiltrirt, mit Natronlauge zersetzt und nach erneutem Filtriren das Filtrat nach der von Moldenhauer und Leybold angegebenen, weiter unten zu beschreibenden Methode untersucht.

Zu S. 162. Prüfung der Eisenerze auf Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff. J. T. Sheard[3]) bestimmt die Absorptionsfähigkeit, indem er den einen Schenkel eines U-Rohres mit dem zu prüfenden Erze und den anderen mit Calciumchlorid füllt und getrocknetes Rohgas oder Schwefelwasserstoffgas durchleitet. Die Gewichtszunahme des Rohres ergiebt die Menge des vom Eisenerze aufgenommenen Schwefelwasserstoffs.

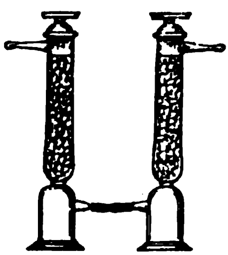
Ref. bringt diese Methode in der folgenden Form zur Ausführung. Da das zur Reinigung des Gases gebrauchte Eisenerz nicht vollständig ausgenutzt würde, falls man es nicht durch Sieben von den gröberen Theilen befreien und diese besonders durch Stampfen oder Mahlen zerkleinern würde, so wird auch die zu untersuchende Probe so weit zerrieben, dass das Ganze durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite hindurchgeht. Hierdurch wird auch erreicht, dass verschiedene Erze jedesmal unter denselben Bedingungen geprüft werden. 20 oder 25 g der zerkleinerten Probe versetzt man in einer Porcellanschale mit 3 g Sägemehl, feuchtet mit Wasser an, mischt gut durch und bringt das Ganze in einen Muencke'schen Trockencylinder mit Hahnstopfenverschluss, indem man die in der Schale etwa noch haftenden Theile der Masse durch Auswischen mit einem Stück feuchten Filtrirpapiers entfernt. Der Trocken-

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleucht. 1890, S. 215.
[2]) l. c., 1890, S. 337.
[3]) Journ. of Gaslight 1887, p. 749.

cylinder, Fig. 128, welcher, um das Durchfallen der Masse zu verhindern, an der Einschnürung einen lockeren Pfropfen Glaswolle enthält, kann oben durch einfaches Drehen des hohlen Stopfens verschlossen werden, während man unten den Verschluss durch ein kleines Stück Kautschukschlauch mit Quetschhahn bewirkt. An diesen Cylinder schliesst sich mittelst eines kurzen Stückes Glasrohr und Kautschukschlauch ein zweiter Cylinder an, welcher über der Einschnürung in der unteren Hälfte glasige Phosphorsäure, in der oberen Calciumchlorid enthält, behufs Aufnahme des Wasserdampfes, welcher sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Eisenerz bildet.

Zur Prüfung des Erzes wird nicht Rohgas, sondern reiner, im Kipp'schen Apparate entwickelter Schwefelwasserstoff benutzt. Derselbe wird zuerst durch ein Gefäss mit Phosphorstangen geleitet zur Absorption von etwa vorhandenem Sauerstoff, dann durch eine Woulff'sche Flasche mit reinem Wasser und schliesslich, behufs Trocknung, durch zwei Muencke'sche Trockencylinder, von denen der erste mit glasiger Phosphorsäure, der zweite mit Calciumchlorid gefüllt ist. Der Schwefelwasserstoff muss vor dem Gebrauch so lange entwickelt werden, bis man sicher ist, dass alle Luft aus den eben genannten Apparaten verdrängt ist.

Fig. 128.



Auch in den beiden Cylindern, welche die Eisenerzprobe enthalten, darf keine Luft mehr enthalten sein. Man erreicht dies, indem man eine Zeit lang einen langsamen Strom reines Leuchtgas oder Kohlendioxyd hindurchgehen lässt. Man schliesst dann jeden Cylinder ab, oben durch den Hahnstopfen, unten durch auf die kurzen Gummistücke aufgesetzte Quetschhähne. Man wägt diese Cylinder einzeln auf einer sogenannten technischen Wage, welche bei einer Tragfähigkeit von 500 g für 1 cg noch einen Ausschlag giebt.

Man verbindet die Cylinder jetzt mit den Trockencylindern des Schwefelwasserstoffapparates und lässt Schwefelwasserstoff hindurchgehen. Der Strom desselben wird so geregelt, dass in einer Secunde ungefähr zwei Blasen das Wasser der vor dem Trockenapparate befindlichen Woulff'schen Flasche passiren. Ist die zu prüfende Eisenerzprobe vollständig durch Bildung von Schwefeleisen geschwärzt, so lässt man den Schwefelwasserstoffstrom noch zwei bis drei Stunden passiren und unterbricht ihn dann durch Schliessen der Hahnstopfen. Man lässt jetzt durch die beiden Trockencylinder und die beiden Cylinder mit der Erzprobe so lange reines Leuchtgas oder Kohlendioxyd streichen, bis aller Schwefelwasserstoff verdrängt ist, und wägt die beiden letzteren Cylinder; die Gesammtgewichtszunahme derselben ergiebt die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs.

Diese eine Prüfung giebt aber durchaus keinen vollständigen Aufschluss über die Güte des Eisenerzes, weil die verschiedenen Eisenerze

sich nach der Regenerirung sehr verschieden verhalten. Bei einigen nimmt die Aufnahmefähigkeit zu, bei anderen dagegen bedeutend ab. Bei guten Erzen darf diese Abnahme nur gering sein. Man schüttet daher die Probe nach der ersten Prüfung in eine Porcellanschale mit flachem Boden von ungefähr 15 cm Durchmesser, breitet sie darin aus, lässt sie unter häufigem Umrühren 24 Stunden an der Luft regeneriren und wiederholt die Prüfung noch drei- bis viermal.

Zu S. 164. „Schwefel in der Reinigungsmasse wird bestimmt, indem man 15 g der getrockneten Masse in dem bekannten Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, den Auszug verdampft und den Rückstand wiegt."

Zu S. 166. Cyan in der Reinigungsmasse. Anstatt das Cyansilber durch Wägung zu bestimmen, füllt man die Flüssigkeit nach der Fällung zu einem bestimmten Volum auf, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt in dem Filtrat den Ueberschuss des Silbers durch Titriren nach der Volhard'schen Methode.

Es sind ferner noch folgende Methoden in Vorschlag gekommen:

1. „50 g der ursprünglichen Masse lässt man in einem Literkolben mit 60 ccm Natronlauge (1 : 10), 20 ccm Sodalösung und 100 ccm Wasser 24 Stunden unter Umschütteln warm stehen, füllt dann zu einem Liter auf, mischt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure übersättigt und filtrirt. Zum Filtrat wird Eisenchlorid (1 : 10) gegossen, bis starke Rothfärbung von Eisenrhodanid eintritt. Der Niederschlag (Berlinerblau) wird nach zehnstündigem Stehen abfiltrirt, mit Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen und, wenn stark alkalisch, noch einmal ausgewaschen.

$$\text{Berlinerblau} = Fe_2O_3 \times \frac{43 \times 20}{28} \text{ Proc.“}$$

Genauer dürften die Resultate ausfallen, wenn man diese Methode nach den Vorschriften von Weill-Goetz und Desor [1]) ausführt.

Man extrahirt 50 g Masse nach einander mit Schwefelkohlenstoff und Wasser, um den Schwefel und die löslichen Salze zu entfernen. Den Rückstand behandelt man in der Wärme mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, filtrirt und wäscht ihn sorgfältig aus. Um durch die Lauge etwa gelöste Thonerde zu fällen, versetzt man das kochende Filtrat mit Ammoniumsulfat im Ueberschuss und erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden und neutrale Reaction eingetreten ist. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erhitzt es zum Sieden und giesst es (nicht umgekehrt) in eine siedende Lösung von überschüssigem Eisenchlorid. Man lässt den Niederschlag von Berlinerblau sich absetzen, wäscht ihn aus, zersetzt ihn behufs Rei-

---

[1]) Traitement d. eaux ammon. et d. matières épurantes épuisées etc. par Weill-Goetz et Desor. Strasbourg 1889.

nigung von Neuem mit Alkalilauge, filtrirt und fällt aus dem Filtrat wieder das Berlinerblau, welches man sorgfältig durch Decantation auswäscht. Das aus diesem Niederschlage durch wiederholtes Zersetzen mit Alkali erhaltene Eisenoxyd wird gewaschen, geglüht und gewogen.

(560 Thle. Fe_2O_3 = 860 Thln. Fe_7Cy_{18}.)

2. Methode von Knublauch[1]). Man zersetzt die Masse durch Kalilauge und bestimmt das gebildete Ferrocyankalium durch Titriren mit Kupfersulfatlösung.

Da die zu prüfende Masse meistens sehr feucht ist und sich in diesem Zustande nicht pulvern lässt, so trocknet man 200 bis 250 g mehrere Stunden bei 50 bis 60°, lässt sie einige Zeit an der Luft stehen und bestimmt den Verlust an Wasser, um die Resultate auf Originalsubstanz berechnen zu können. Die ganze Masse wird in einem eisernen Mörser fein gestossen und bis auf den letzten Rest durch ein Sieb gegeben, welches pro Quadratcentimeter 360 Maschen enthält.

10 g der gut gemischten Probe werden in einem Kolben mit Marke für 250 und 255 ccm mit 50 ccm einer zehnprocentigen Kalilauge versetzt. Man lässt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen, füllt dann zu 255 ccm auf (5 ccm werden für das durch die Masse verdrängte Wasser gerechnet) und filtrirt durch ein trockenes Filter.

Von dem Filtrat werden 100 ccm in 25 ccm einer auf 80° erwärmten Eisenchloridlösung gegossen, welche auf ein Liter 60 g Eisenchlorid und 200 ccm Salzsäure (1,19 specif. Gew.) enthält. Die heisse Flüssigkeit wird durch ein Faltenfilter von 12 cm Durchmesser in einem Heisswassertrichter abfiltrirt, indem man vor neuem Aufgiessen die Flüssigkeit wieder erwärmt und das Filter bedeckt hält. In dieser Weise ausgeführt, erfordert das Filtriren und Auswaschen nur kurze Zeit.

Der Niederschlag von Berlinerblau wird mit dem Filter in dasselbe Becherglas zurückgebracht, in welchem die Fällung stattfand, und mit 20 ccm der zehnprocentigen Kalilauge übergossen. Man breitet das Filter zweckmässig an der Wandung des Glases aus, so dass die Falten sich möglichst glätten, und zertheilt den Niederschlag mit einem Glasstabe. Man lässt kurze Zeit stehen, zertheilt wiederholt die Klümpchen gut, giebt wenig Wasser zu und erwärmt gelinde. Nachdem man sich von der vollständigen Zersetzung überzeugt hat, wird die Flüssigkeit mit dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd und den Filterfasern in einen Kolben von 250 ccm gespült und nach dem Auffüllen bis zur Marke filtrirt.

Das Filtrat ist nun meistens so rein, dass 50 ccm (oder 100) nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ($1 H_2SO_4 + 5 H_2O$, für 50 ccm = 2,5 ccm) mit Kupfersulfatlösung titrirt werden können. Die Kupferlösung, 12 bis 13 g reines Kupfersulfat für das Liter, wird auf eine Lösung von reinem Ferrocyankalium gestellt, welche pro Liter 4 g von dem Salze enthält.

---

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleucht. 1889, S. 450.

Zuweilen zeigt das Filtrat aber mit Nitroprussidnatrium eine Reaction auf Schwefelwasserstoff, durch welchen gleichfalls Kupfer in saurer Lösung gefällt würde. In diesem Falle schüttelt man einen Theil der Flüssigkeit mit ein wenig Bleicarbonat, am besten vor dem Filtriren, da dann besser zu filtriren ist.

Beim Filtriren lässt sich die Endreaction dadurch feststellen, dass die Lösung mit einer verdünnten Eisenchloridlösung einen blauen Niederschlag giebt, so lange die zugesetzte Kupferlösung nicht zur Bindung alles Ferrocyans genügt. Bringt man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier und in einiger Entfernung davon einen Tropfen Eisenoxydlösung, so wird an der Berührungsstelle der auslaufenden Tropfen, je nach dem Ueberschusse von Ferrocyan, in kürzerer oder längerer Zeit eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung entstehen (Tupftiter).

Giebt man zunächst die Kupferlösung so lange zu, bis die Endreaction beim Tupfen annähernd erreicht ist, und filtrirt dann in ein Probircylinderchen durch ein sehr kleines Filterchen etwas ab und setzt einen Tropfen sehr verdünnte Eisenoxydlösung zu, so muss auf weissem Grunde diese Färbung noch schärfer zu erkennen sein, da die Flüssigkeitsschicht bedeutend stärker ist. Ist das Filtrirpapier nicht sehr gut, so muss man sich eines doppelten Filterchens bedienen und lässt am zweckmässigsten die ersten Tropfen fortlaufen; auf jeden Fall muss das Filtrat absolut blank sein und darf nicht eine Spur Kupferniederschlag enthalten, da das zu groben Fehlern Anlass geben würde. Ist der Zusatz der Kupferlösung genügend, so tritt anstatt des bläulichen Tones meistens ein bräunlicher Ton ein und ist dies ganz besonders scharf. Man gebe zuletzt etwa je 0,2 ccm Kupferlösung zu, filtrire ab, giesse den Filterüberschuss wieder in das Glas und so fort bis zum Eintritt der Endreaction. Man kann in vielen Fällen zur schärferen Erkennung der Endreaction dem Filtrat auch sehr wenig einer ganz verdünnten Lösung von Rhodansalz zusetzen, der Uebergang von Bläulichgrün in Bräunlich ist dann am schärfsten zu erkennen (Filtrirtiter).

Man gewöhne sich, für Tupf- und Filtrirtiter stets dieselbe Zeit nach Eisenzusatz einzuhalten, beim Tupfen etwa zwei Minuten, beim Filtriren $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute. Genau so muss auch beim Einstellen der Kupferlösung verfahren werden, und ist natürlich der entsprechende Tupf- oder Filtrirtiter oder auch das Mittel von beiden bei der Rechnung zu Grunde zu legen.

Zur Titerstellung der Kupferlösung verwendet man 50 ccm der oben erwähnten Ferrocyankaliumlösung. Es sind dabei dieselben Bedingungen, Menge der Säure und Zeit für die Endreaction, inne zu halten wie bei der Titrirung des Blauauszuges aus der Masse. Es ist bei der Berechnung der Tupftiter oder der Filtrirtiter, oder das Mittel aus beiden zu Grunde zu legen. Da zur Titrirung 50 ccm = 0,8 g Masse verwendet werden, so ist:

$$\text{Proc. Ferrocyankalium} = \frac{\text{ccm Cn-Lösung}}{\text{Titer für } 0{,}2\,\text{Fe}\,\text{CN} \times 0{,}04}.$$

Aus dem gefundenen Ferrocyankalium erhält man durch Multiplication mit:

0,511 Ferrocyanwasserstoffsäure,
0,678 Berlinerblau,
0,369 Cyan,
0,383 Cyanwasserstoff.

Im Allgemeinen sind der Tupf- und Filtrirtiter etwas verschieden. Liegen der Tupftiter und der Filtrirtiter über 0,6 ccm bei 8 bis 12 ccm Kupferlösung der angegebenen Concentration auseinander, so sind in den gereinigten Auszügen noch Verbindungen vorhanden, welche die genaue Bestimmung bedeutend erschweren. Es scheint, als ob die Verbindungen einen von der gesättigten Ferrocyanverbindung abweichenden Eisenresp. Cyangehalt haben und dass eine geringe Menge Schwefel noch chemisch darin gebunden ist.

Um in diesem Falle ein der Wahrheit nahe kommendes Resultat zu erhalten, beschreibt Knublauch eine Methode der fractionirten Titration, giebt jedoch an, dass es gerathen sei, wenn man diesen umständlichen Weg vermeiden will, dass Käufer und Verkäufer sich in solchen Fällen für das Mittel von Tupftiter und Filtrirtiter unter Berechnung nach Tupftiter einigen.

3. Methode von C. Moldenhauer und W. Leybold [1]). Nach derselben wird das Eisen im Ferrocyannatrium bestimmt, welches durch Zersetzung des Berlinerblaues mit Natronlauge gebildet wird.

Von der Masse wird ein Theil im eisernen Mörser rasch zerstossen und mit dem Löffel gemischt; 50 g davon werden auf einer technischen Wage abgewogen. Diese Menge bringt man in einen Literkolben und fügt 100 ccm einer Lösung von 10 Proc. Aetznatron und 2 Proc. calcinirter Soda hinzu; bei Massen, welche nicht über 3 bis 4 Proc. Blau enthalten, genügt 6 Proc. Aetznatron nebst 2 Proc. Soda in der Lösung.

Den Literkolben stellt man vier bis fünf Stunden auf ein warmes Sandbad oder auf einen warmen Ofen; nach dieser Zeit ist die Zersetzung sicher vorgegangen, und es wird nun auf 1030 ccm aufgestellt (30 ccm werden für das durch die Masse verdrängte Wasser gerechnet). Nach gründlichem Schütteln wird filtrirt; vom Filtrat werden 100 ccm in einer Porcellanschale auf etwa 10 ccm abgedampft, wobei der Ammoniakgehalt sich verflüchtigt. Der Rest wird in eine Platinschale gespült und langsam mit 25 ccm Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, wobei starkes Aufbrausen zu verhüten ist. Man dampft auf dem Sandbade vollständig ab, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und glüht zuletzt über offener Flamme. Es bleibt eine gelbe geschmolzene Masse von Eisenoxydsulfat und saurem Natriumsulfat zurück, die vollständig frei von organischer Substanz ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe unter Erwärmen in 100 ccm Schwefelsäure (1 : 10) gelöst, zuerst in einem Theil der Säure unter Nachspülen

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbel. 1889, S. 155.

mit dem Rest und nochmaligem Ausspülen mit 50 ccm warmem Wasser. Die ganze Lösung bringt man in einen etwa $^1/_4$ Liter fassenden Kolben und fügt behufs Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul 8 g chemisch reines Zink, sowie 1 ccm einer Lösung von reinem Kupfervitriol (1 : 10) hinzu, welch' letztere die Reduction wesentlich beschleunigt. Nach ungefähr drei Stunden dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade ist das Eisenoxyd vollständig reducirt; in einem Tropfen, welcher auf Porcellan mit einem Tropfen Rhodankalium zusammengebracht wird, darf keine rothe Färbung mehr entstehen.

Die Lösung wird jetzt kalt filtrirt, um das ausgeschiedene Kupfer zurückzuhalten. Man braucht nicht Sorge zu tragen, dass sich hierbei wieder Oxydsalz bilde, da eine stark saure Eisenoxydullösung sich nicht rasch verändert, selbst nicht nach mehreren Tagen. Nach dem Ausspülen und Verdünnen des Filtrats auf 0,4 Liter titrirt man mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Rothfärbung. Gleichzeitig ist ein blinder Versuch mit 8 g Zink, derselben Menge Säure, Wasser und Kupfervitriol zu machen.

Man setzt zu dieser Lösung Chamäleonlösung bis zu derselben schwachen Rothfärbung wie vorhin, z. B. 0,4 ccm, und zieht diese Menge von dem vorigen Verbrauch ab. Der Rest multiplicirt mit 10 ergiebt die Cubikcentimeter Chamäleon auf ein Liter Lösung, und multiplicirt mit 2 auf 100 g Masse. Durch Multiplication mit dem Coëfficienten der Chamäleonlösung für Blau erhält man direct Procente trockenes Berlinerblau, $Fe_7 Cy_{18}$.

Die Chamäleonlösung stellt man her, indem man 12,5 g krystallisirtes Kaliumpermanganat zu 2 Liter löst und 100 ccm hiervon mit 700 ccm destillirtem Wasser versetzt. Von dieser verdünnten Lösung entspricht 1 ccm etwa 1,32 mg Eisen oder 10 mg Blutlaugensalz, oder 6,78 mg Berlinerblau, $Fe_7 Cy_{18}$. Die Chamäleonlösung wird wie üblich zweimal auf etwa 0,06 g Eisen (Klavierdraht) gestellt, wozu 45 bis 46 ccm erforderlich sind. Aus dem Titer wird durch Multiplication mit 5,1190 auf Berlinerblau, $\times$ 7,543 auf Blutlaugensalz gerechnet, d. h. da nur das Eisen titrirt wird, welches bei der Zersetzung des Blaus sich als Ferrocyannatrium findet, von $1\,Fe_7 Cy_{18}$ also nur $3\,Fe\ \left(\frac{860}{168} = 5{,}1190\right)$.

4. R. Gasch[1]) empfiehlt zur Bestimmung des Ferrocyans eine Abänderung der von Zulkowsky[2]) angegebenen Methode, welche auf der Titrirung des Ferrocyankaliums mit Kaliumzinksulfat beruht.

Man braucht dazu zwei Titerflüssigkeiten, eine Lösung von Ferrocyankalium und von Zink. Erstere bereitet man, indem man von ganz grossen, reinen Krystallen gelben Blutlaugensalzes Blättchen so dünn wie Glimmer schneidet und diese bei 30 bis 40° trocknet. Bei dieser Temperatur verwittert das Salz noch nicht, verliert aber die anhängende

---

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbel. 1889, S. 966.
[2]) Dingler's Journ. 249, 168.

Lauge. Von den getrockneten Plättchen wägt man 20 g ab und löst sie zu 1 Liter auf. Von der Lösung entspricht also 1 ccm 0,02 g Ferrocyankalium.

Andererseits bereitet man sich aus Zinksulfat oder Kaliumzinksulfat einige Liter einer mit Schwefelsäure etwas angesäuerten Lösung nach dem Process berechnet, dass zehn Aequivalente Zink durch sieben Aequivalente gelbes Blutlaugensalz gefällt werden (für unverwitterten Zinkvitriol mit sieben Aequivalenten Wasser macht dies 20,62 g pro Liter), die beiden Lösungen sind dann ungefähr gleichwerthig.

Den gegenseitigen Werth stellt man empirisch fest. Man lässt 10 ccm der Zinklösung in ein Becherglas ab, verdünnt mit etwas Wasser (Ansäuern mit Schwefelsäure ist bei der Titerstellung nicht nöthig, weil die Zinklösung etwas angesäuert ist und weil dies für das neutrale Ferrocyankalium ausreicht) und erhitzt den Inhalt des Glases auf 70 bis 80°. Darauf lässt man aus der Bürette von der Ferrocyankaliumlösung absatzweise unter fleissigem Rühren mit dem Glasstabe so lange zufliessen, bis ein Tropfen der Lösung auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen einer Lösung von Uranacetat (1 : 100) eine braune Färbung giebt, d. h. bis ein geringer Ueberschuss von Ferrocyankalium vorhanden ist. Durch wiederholte Bestimmungen stellt man den genauen Werth der Zinklösung fest. Gesetzt, man hätte auf 10 ccm Zinklösung im Durchschnitt 9,7 ccm Ferrocyankaliumlösung verbraucht, so geben diese 10 ccm Zinklösung 0,194 Ferrocyankalium an (9,7 × 0,02).

Zur Untersuchung der Reinigungsmasse wägt man 20 g derselben in eine angewärmte Porcellanschale ab, versetzt sie mit angewärmter, gemessener fünfzehn- bis zwanzigprocentiger Natronlauge unter fleissigem Reiben und unter allmäligem Züsatz von erwärmtem, gemessenem Wasser zu einem mitteldicken Brei. Das feine Zerreiben ist sehr wichtig, und es ist möglich, das sonst vorgeschriebene Stehenlassen hierdurch, sowie durch starke Concentration und erhöhte Menge der Lauge und durch Wärme zu ersetzen. Die Wärme des Reibschaleninhalts darf jedoch 50° nicht übersteigen, sonst erhält man falsche Resultate. Nach genügendem Verreiben, d. h. wenn der Brei keine griesliche Oberfläche mehr zeigt, spült man ihn mit gemessenem Wasser in ein 200 ccm-Kölbchen, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtrirt ohne Aufenthalt direct in eine Bürette, wenn das Filtrat klar abläuft.

Hierauf lässt man 10 ccm der Zinklösung in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure von 10 bis 15 Proc. zu, als man für nöthig erachtet, um den Inhalt des Becherglases bis zum Ende der Bestimmung sauer zu erhalten; ein Ueberschuss derselben schadet nicht. Darauf erhitzt man auf etwa 70 bis 80° und lässt von der bereiteten Ferrocyanlauge absatzweise aus der Bürette in das Becherglas unter beständigem Rühren so viel ab, bis der Indicator dieselbe Stärke der Reaction zeigt, wie bei der Titerbestimmung.

Die Summe der Cubikcentimeter des angewendeten Wassers und der Natronlauge ergiebt das Volumen der aus 20 g Reinigungsmasse bereiteten und in Rechnung zu bringenden Ferrocyanlauge. Die Differenz zwischen 200 und obiger Summe, meistens 7 bis 11 ccm, giebt das Volumen der Masse. Diese Bestimmung giebt einen Maassstab für die Sandigkeit oder Mulmigkeit der Masse, übt aber weniger einen Einfluss auf das Resultat aus.

Gesetzt, man hätte bei einem Volumen von 10 ccm für die 20 g Masse und bei obigem Titer von 10 ccm Zinklösung = 0,194 Ferrocyankalium 17 ccm der aus 20 g Masse bereiteten Ferrocyannatriumlösung verbraucht, so wären in der Masse so viel diverse Ferrocyansalze enthalten, dass sie

$$\frac{0{,}194\ (200 - 10) : 100}{17\ .\ 20} = 10{,}84 \text{ Proc.}$$

Ferrocyankalium entsprächen.

Nach vollendeter Bestimmung hat man sich mit Lackmuspapier stets zu überzeugen, ob der Inhalt des Becherglases noch sauer ist.

Diese Art der Cyanbestimmung lässt sich auch auf Gaswasser übertragen. Um Cyan in Ferrocyan umzuwandeln, versetzt man ein gemessenes Volumen des Wassers, 500 ccm, mit Eisenvitriolkrystallen und etwas Aetznatron, schüttelt um und erwärmt nöthigenfalls, um die Bildung von Ferrocyannatrium zu vollenden, auf 50°. Man filtrirt und bestimmt in dem Filtrat das Cyan auf vorhin angegebene Weise unter Vorlage von 5 oder 2 ccm Zinklösung.

Ist die Menge des Cyans zu gering, so säuert man vor dem Filtriren die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, wodurch Berlinerblau gebildet wird. Man filtrirt dieses ab, bringt das Filter mit dem unausgewaschenen Niederschlag in ein 100 ccm-Kölbchen und zersetzt ihn mit überschüssiger Natronlauge unter eventuellem Erwärmen bis 50°. Man füllt dann auf, schüttelt um und verwendet das Filtrat zur Bestimmung.

Zu S. 167. Ammoniumsulfat und -Rhodanid. Ein sehr geringer Theil der in dem wässerigen Auszuge enthaltenen Schwefelsäure ist an die in dem Eisenerz vorkommenden Alkalien, Kalk u. s. w. gebunden. Es ist daher in einem gemessenen Theile des Auszuges das Ammoniak durch Destillation mit Kalkmilch zu bestimmen. Man berechnet das Rhodan auf Ammoniumrhodanid, und den dann noch bleibenden Rest des Ammoniaks auf Sulfat.

„Zur Bestimmung des Rhodans in der Masse, von welchem ein Theil an Eisen gebunden, in nicht wasserlöslichem Zustande vorhanden ist, werden 50 g Masse wie bei der unter 1. gegebenen Methode zur Bestimmung des Cyans behandelt.

Nach Ausfällen des Berlinerblaues wird die salzsaure Lösung mit schwefliger Säure versetzt und mit Kupfersulfatlösung Rhodankupfer ausgefällt, welches auf bekannte Weise (s. Fresenius, Handbuch der quant. Analyse) in Kupfersulfür übergeführt und gewogen wird."

Zu S. 169. „Kalk wird auf den Gehalt an Calciumoxyd untersucht, indem man 100 g Kalk löscht, die Kalkmilch auf 500 ccm bringt und hiervon 100 ccm auf 1 Liter verdünnt. Von dieser Lösung werden 25 ccm unter Zusatz von Phenacetolin mit Normalsalzsäure titrirt, bis gelbe Farbe erscheint."

Zu S. 169. Gas- oder Ammoniakwasser. „Bestimmung des freien und des an Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff gebundenen Ammoniaks.

1) 50 ccm Gaswasser werden mit Normalsäure übersättigt, gekocht und zurücktitrirt — flüchtiges Ammoniak.

2) 100 ccm werden mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt, auf 200 ccm verdünnt und filtrirt. Vom Filtrat werden 100 ccm titrirt. Die Differenz zwischen 1) und 2) ergiebt das an Kohlendioxyd gebundene Ammoniak.

3) 100 ccm werden mit Baryumchlorid und neutralem Mangansulfat versetzt, auf 200 ccm verdünnt und filtrirt. Durch Titrirung von 100 ccm des Filtrats erhält man das freie Ammoniak. Die Differenz zwischen 1) und 3) entspricht Ammoniak als Carbonat und Schwefelammonium.

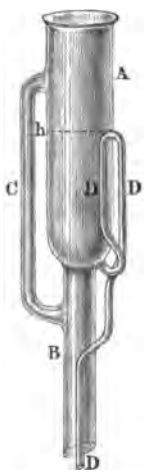
4) Ammoniumrhodanid. 100 ccm Gaswasser werden mit Salzsäure übersättigt, mit schwefliger Säure versetzt und dann mit Kupfersulfat gefällt. Der Niederschlag von Rhodankupfer wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch Glühen in Kupfersulfür übergeführt. Das gefundene Rhodan wird auf Ammoniumrhodanid berechnet."

Zu S. 198. Cyan wird in der beim Rohgase angegebenen Weise quantitativ bestimmt.

Gewinnung und Reinigung der Fette (und Oele).

Zu S. 352, Abs. 1: „Bestimmung des Fettgehalts." Zur Ermittelung des Fettgehalts fetthaltiger Substanzen bedient man sich an Stelle des S. 352 beschriebenen Vohl'schen Oleometers jetzt meist des in Fig. 129 abgebildeten Apparates von Soxhlet[1]). Man bringt die zu extrahirende Substanz in eine Hülse aus Filtrirpapier, die man herstellt, indem man Filtrirpapier um ein cylindrisches Holzstück, dessen Durchmesser wenig kleiner als die innere Weite des Cylinders *A* ist, rollt. Die Hülse wird nicht ganz angefüllt. Um zu verhindern, dass kleine Theilchen der Substanz weggeschwemmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr *B* wird mittelst eines Korkes in ein Kölbchen von circa 100 ccm Inhalt gesetzt, in welches zuvor circa 25 ccm des Extractionsmittels gebracht sind. Hierauf giebt man in den Extractionscylinder ebenfalls von dem Lösungsmittel und zwar so viel, dass es durch den Heber abfliesst, verbindet *A* mit einem Liebig'schen Kühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade. Die bald zum Sieden gelangte Extractionsflüssigkeit gelangt durch *B*, *C* und *A* in den Kühler, wird hier condensirt und fliesst nach *A* zurück. Die Flüssigkeit sammelt sich in *A* an, durchdringt die Substanz und erreicht schliesslich den Stand *h*, worauf sie durch *D* vollständig abgehebert wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, je nach der Stärke des Erwärmens, 20- bis 30mal in der Stunde. Sobald man die Extraction für beendet hält, hört man mit dem Erwärmen auf, destillirt den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt.

Fig. 129.



Zu S. 357, Abs. 5: Untersuchung der Fette und fetten Oele. Chemische Methoden. Von chemischen Methoden zur Untersuchung der Fette und Oele, welche sich auf die chemische Constitution der Fette beziehen, sind in dem früheren Referat angegeben: die Bestimmung des Verseifungswerthes, die Jodadditionsmethode, die Elaïdinprobe und die

---

[1]) Dingl. pol. J. **232**, 461.

Schwefelsäureprobe; bei manchen Fettuntersuchungen kann auch noch von Nutzen sein: die Bestimmung der in Wasser unlöslichen Fettsäuren, der flüchtigen Fettsäuren und der Oxyfettsäuren.

Die Ermittelung der Ausbeute an in Wasser unlöslichen Fettsäuren, der Hehner'schen Zahl, erfolgt nach Hehner[1]) in folgender Weise: Das reine, filtrirte und getrocknete Fett wird in einem kleinen Becherglase mitsammt einem Glasstabe gewogen, dann bringt man daraus mittelst des Glasstabes 3 bis 4 g Fett in eine Schale von 13 cm Durchmesser und wiegt Glas und Glasstab zurück. Man übergiesst hierauf das Fett mit 50 ccm Alkohol, fügt 1 bis 2 g Aetzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 15 Minuten setzt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu; entsteht dadurch eine Trübung, so muss noch weiter erwärmt werden, bis bei Zusatz eines Wassertropfens keine Trübung mehr erfolgt, zum Beweise, dass vollständige Verseifung eingetreten ist. Die Lösung wird zur Syrupdicke eingedampft und die Masse dann in 100 bis 150 ccm Wasser gelöst. Hierauf zersetzt man die Seife, indem man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction hinzufügt, und erwärmt etwa eine halbe Stunde lang, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einem klaren Oele geschmolzen sind und die saure wässerige Flüssigkeit sich fast vollständig geklärt hat. Hierauf filtrirt man durch ein bei 100^0 getrocknetes, gewogenes Filter aus dichtestem Filtrirpapier von 10 bis 12 cm Durchmesser, das man zuvor angefeuchtet hat, wäscht vorsichtig (der Trichter darf nur bis auf zwei Drittel der Filterhöhe gefüllt werden) so lange mit heissem Wasser aus, bis die zuletzt verbleibende schwach saure Reaction, die 5 ccm des letzten Filtrats mit einem Tropfen Lackmustinctur geben, sich nicht mehr vermindert. Dann trocknet man die Fettsäuren auf dem Filter und wiegt. Waren die Fettsäuren rein ausgewaschen, so gelingt das Trocknen zu constantem Gewicht sehr gut in einigen Stunden.

Die Bestimmung der in einem Fett enthaltenen Menge an flüchtigen Fettsäuren ist zuerst von E. Reichert[2]) zur Fettuntersuchung benutzt, und man bezeichnet als Reichert'sche Zahl die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2,5 g Fett gewonnenen flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind. Die Bestimmung erfolgt jetzt gewöhnlich nach dem von Meissl[3]) angegebenen Verfahren: 5 g Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit 2 g trockenem Aetzkalk und 50 ccm siebzigproc. säurefreiem Weingeist unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift. Nach vollständiger Vertreibung des Alkohols wird der Seifenleim in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm verdünnter, etwa zehnproc. Schwefelsäure versetzt und

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 145.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 68.
[3]) Dingl. pol. J. **233**, 229.

nach Zugabe einiger hanfkorngrosser Bimssteinstücke mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht. Hierauf werden 110 ccm abdestillirt. Von diesem Destillat werden 100 ccm filtrirt, dann mit Zehntel-Normalkalilauge nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn titrirt und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge um $^1/_{10}$ erhöht, um der Gesammtmenge des Destillats zu entsprechen. Die gefundene, auf 5 g Substanz bezogene Zahl wird entweder direct angegeben, oder sie wird erst noch durch 2 dividirt, um die 2,5 g entsprechende Reichert'sche Zahl zu finden.

Die Ermittelung der Reichert'schen Zahl erfolgt meist nur bei Butteruntersuchungen. Meissl fand für 17 unzweifelhaft echte Butterproben (5 g) den Verbrauch um Zehntel-Normalalkali zwischen 27 und 31 ccm, im Mittel zu 28,76 ccm, und bemerkt, dass man bei alter, ranziger Butter zu denselben Resultaten komme wie bei frischer, was auch später durch Reichardt bestätigt ist. Für die übrigen Fette und Oele kommt, mit Ausnahme des Cocosöles und Palmkernöles, die Reichert'sche Zahl wenig in Betracht, da die Unterschiede bei den einzelnen Triglyceriden zu geringe sind.

Zur Bestimmung der in einem Fett enthaltenen Oxyfettsäuren verfahren Rud. Benedikt und F. Ulzer[1]) in folgender Weise:

100 g des Oeles werden mit 70 g in 50 ccm Wasser gelöstem Kalihydrat und 150 ccm starkem Weingeist bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit 1 Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht obenauf schwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst des Scheidetrichters vom Wasser getrennt und in ein Becherglas gegossen, aus welchem sie nach dem völligen Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20 bis 30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen werden.

50 g der Fettsäuren werden sodann mit 40 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung wird in ein hohes Becherglas von 1 Liter Inhalt entleert, mit 500 bis 600 ccm heissem Wasser übergossen und gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylirten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und wägt 4 bis 5 g zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. „Säure-

[1]) Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, S. 149.

zahl“ und „Verseifungszahl“ bezeichnen die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche zur Neutralisation, respective zur Verseifung von 1 g des Fettsäuregemisches nothwendig ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen heisst: „Acetylzahl“. Dieselbe ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man die gewogenen Fettsäuren in fusel- und säurefreiem Weingeist auf und titrirt sie nach Zusatz von Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_2$-Normalnatronlauge. Die Bestimmung der Verseifungszahl erfolgt nach der S. 359 angegebenen Methode.

Benedikt und Ulzer haben auf diese Weise die wichtigsten Oele untersucht und die Resultate in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Fettsäuren aus:	Nicht acetylirt		Acetylirt		
	Säurezahl	Moleculargewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachidöl	198,8	282,2	193,3	196,7	3,4
Cottonöl	199,8	280,8	195,7	212,3	16,6
Crotonöl	201,0	279,1	195,7	204,2	8,5
Hanföl	199,4	281,3	196,8	204,3	7,5
Leinöl	201,3	278,7	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	278,3	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	279,7	194,1	207,2	13,1
Nussöl	204,8	273,9	198,0	205,6	7,6
Olivenöl	197,1	284,6	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	277,0	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	316,0	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	307,4	178,5	184,3	6,3
Sesamöl	200,4	279,9	192,0	203,5	11,5

Die erste Spalte dieser Tabelle enthält die Säurezahlen der nicht acetylirten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56\,100 : S$ die in der zweiten Spalte stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböls und Ricinusöls sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Uebereinstimmung mit den von Valenta[1]) ermittelten Verseifungszahlen dieser Oele. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

[1]) Dingl. pol. J. **249**, 271; Seifenfabrikant 1884, S. 258.

Die dritte, vierte und fünfte Spalte enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylirten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass von den natürlichen Oelen nur das Ricinusöl mit der Zahl 153,4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Oele, insbesondere Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Das Verfahren lässt sich somit sehr gut zur Untersuchung von Ricinusöl anwenden, indem es ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen festzustellen und die Menge beigemischter Oele genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur 5 Proc. eines anderen Oeles die Acetylzahl um 7,5 Einheiten erniedrigt.

Stearin.

Zu S. 374, Abs. 2: Zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen lässt sich die Permanganatmethode nur dann anwenden, wenn man die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig fällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat hierauf mit Schwefelsäure fällt und nochmals filtrirt und dann erst mit Permanganat oxydirt. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor[1]) empfehlen deshalb zu bezeichnetem Zwecke das sogenannte „Acetin-Verfahren“, dem folgendes Princip zu Grunde liegt:

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmen. Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

1. Einhalb- bis Eineintel-Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, etwa zehnprocentige Natronlauge. In die 1 bis 1,5 Liter fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens eine 25 ccm-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 ccm Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 460.

kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt bis zum beginnenden Sieden. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Oel gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 ccm Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Uebergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Ueberschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die zehnprocentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titrirt den Ueberschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm Lauge, welche man in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure.

Hehner [1]), welcher das vorstehende Verfahren geprüft hat, macht auf einige dabei zu beobachtende Vorsichtsmaassregeln aufmerksam: Nothwendig ist die Verwendung von vollständig entwässertem Natriumacetat, da sonst die Glycerinmenge erheblich zu niedrig gefunden wird. Die Lösung des Triacetins ist möglichst schnell zu vollenden, da sich dasselbe mit Wasser allmälig zersetzen soll. Der hierdurch entstehende Glycerinverlust soll nach einer Stunde schon mehrere Procente betragen. Die Neutralisirung der Säure muss sehr vorsichtig unter fortwährendem Schütteln vor sich gehen, jeder, selbst ein örtlicher Alkaliüberschuss ist zu vermeiden. Die Ergebnisse sind dann unbrauchbar, selbst wenn ein geringer Ueberschuss gleich wieder mit Säurezusatz unschädlich gemacht würde.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 177.

Aetherische Oele.

Zu S. 395, Abs. 4: Jodaddition der ätherischen Oele. Die von Barenthin zur Prüfung der ätherischen Oele empfohlene Jodaddition ist inzwischen von verschiedenen Seiten geprüft worden, namentlich von Kremel und Davies. Letztere sind zu ganz anderen Resultaten wie Barenthin gekommen, was vielleicht zum Theil in der geringen Aenderung der Methode seinen Grund hat; jedenfalls aber sind die bis jetzt erzielten Resultate so widersprechend, dass die Methode noch einer gründlichen Prüfung bedarf.

Eisen.

Zu S. 482 nach Absatz 2: 1. **Eisenbestimmung in Erzen durch die Chamäleonmethode nach vorausgegangener Reduction des Eisenchlorids durch Zinnchlorür (Reinhardt's Methode).** Die Anwendung der auf Seite 20 beschriebenen Chamäleonmethode für die Eisenbestimmung in Erzen wird bei eisenoxydreichen Erzen misslich durch den Umstand, dass die erforderliche Reduction des entstehenden Eisenchlorids zu Chlorür, wenn sie durch metallisches Zink bewirkt wird, zeitraubend und nicht immer ohne kleine Verluste zu bewerkstelligen ist. In kürzester Zeit und ohne alle Verluste lässt sie sich durch Zusatz von Zinnchlorürlösung zu der erhitzten Erzlösung bis zur Entfärbung und Zerstörung des etwa zugesetzten überschüssigen Zinnchlorürs durch Quecksilberchloridlösung (wie bei der beschriebenen Kaliumbichromatmethode) bewirken, und der Fehler, welcher durch eine etwaige Einwirkung der als Titerflüssigkeit dienenden Chamäleonlösung auf das hierbei entstehende Quecksilberchlorür hervorgerufen werden könnte (Fussanmerkung auf Seite 23), lässt sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch starke Verdünnung der zu titrirenden Lösung vollständig vermeiden. Auf diesen Grundsätzen beruht die nachfolgend beschriebene Reinhardt'sche Methode der Eisenbestimmung, welche vor der oben beschriebenen älteren Chamäleonmethode und der ebenfalls beschriebenen Kaliumbichromatmethode den Vortheil grösserer Einfachheit und Zuverlässigkeit besitzt und zur Eisenbestimmung in allen solchen Erzen, welche Eisenoxydul neben Eisenoxyd enthalten, als die vorzüglichste bezeichnet werden muss. Bei Untersuchung oxydulfreier Erze ist ihr dagegen die ebenfalls beschriebene Zinnchlorürmethode mindestens gleichwerthig, und es ist deshalb für grössere Laboratorien empfehlenswerth, Maassflüssigkeiten für beide Methoden in Vorrath zu halten.

Man löst 0,8 bis 1 g Erz wie gewöhnlich [1]) in 35 bis 40 ccm Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht in einem bedeckten Becherglase oder

[1]) Man versäume nicht, die gewonnene Erzprobe, falls sie organische Körper enthält, gelinde zu rösten, und vergleiche übrigens die Bemerkungen auf Seite 15.

Erlenmeyerkolben auf, erhitzt die Lösung, nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt worden ist, bis nahe zum Sieden und fügt tropfenweise Zinnchlorürlösung [1]) zu der heissen Erzlösung bis zur Entfärbung, wobei man sich hütet, einen grossen Ueberschuss anzuwenden. Besonders gegen Ende der Reaction empfiehlt es sich, vor erneutem Zusatze die Lösung eine kurze Zeit zu rühren und abzuwarten, ob nicht hierbei bereits Entfärbung eintritt. Man lässt abkühlen und versetzt die Lösung mit ungefähr 50 ccm Quecksilberchloridlösung (1 : 20), wobei, wenn man richtig gearbeitet hatte, nur eine deutliche Trübung, nicht aber ein dicker Niederschlag entstehen darf. Der Gesammtinhalt des Becherglases oder Kolbens wird nun in eine Porcellanschale von 2 Liter Inhalt gespült, mit ungefähr 1 Liter destillirtem Wasser verdünnt [2]) und mit 20 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5), der man ein Drittel ihrer Raummenge concentrirte Schwefelsäure zugefügt hat, versetzt. Man lässt nun aus einer Bürette von der titrirten Chamäleonlösung (vergleiche oben Chamäleonmethode) bis zur Rosafärbung (welche in der weissen Porcellanschale besonders deutlich erkennbar ist) zutropfen.

2. Wiborgh's colorimetrische Schwefelbestimmung im Eisen. Die früher beschriebene Eggertz'sche Schwefelprobe, auf der Färbung eines Silberblechs durch das beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas beruhend, zeichnet sich durch Einfachheit aus und giebt bei niedrigen Schwefelgehalten häufig ganz befriedigende Ergebnisse; da jedoch die Zeitdauer der Einwirkung hierbei auf ein bestimmtes Maass (15 Minuten) beschränkt werden muss, während nicht alle Eisensorten sich mit gleicher Leichtigkeit in der verdünnten Säure lösen, so können durch diesen Umstand in einzelnen Fällen Abweichungen hervorgerufen werden, welche die Anwendung der Methode für genauere Bestimmungen als unthunlich erscheinen lassen. Zuverlässiger ist die schon früher kurz erwähnte Wiborgh'sche Methode, welche, auf einem ähnlichen Vorgange als jene beruhend, vor ihr den Vortheil voraus hat, dass die Einwirkung der Säure im erhitzten Zustande stattfindet und beliebig lange — also jedenfalls bis zur vollständigen Zersetzung der Probe — ausgedehnt werden kann. Sie ermöglicht eine genaue Schwefelbestimmung in allen

---

[1]) Hinsichtlich der Bereitung der Zinnchlorürlösung vergleiche Zinnchlorürmethode. Wo man neben der Reinhardt'schen Methode auch die Zinnchlorürmethode benutzt, empfiehlt es sich, die in den Büretten bei Anwendung der letzteren bleibenden Rückstände von Zinnchlorürlösung zu sammeln und für den in Rede stehenden Zweck zu verwenden.

[2]) Will man aus Billigkeitsrücksichten statt des destillirten Wassers Leitungswasser als Verdünnungsmittel verwenden, so ist es erforderlich, den Zusatz genau zu messen und durch einen einmaligen Versuch mit einer gleich grossen und mit saurer Mangansulfatlösung versetzten Probe des Leitungswassers zu ermitteln, wie viel der titrirten Chamäleonlösung zur Zerstörung der oxydirbaren Bestandtheile des Leitungswassers verbraucht wird. Häufig wird die Menge sehr unbedeutend sein.

Eisensorten mit einem Schwefelgehalte bis zu 0,20 Proc. (welcher nur selten überschritten wird), ist sehr einfach und in 30 bis 40 Minuten zu bewerkstelligen.

Der erforderliche Apparat ist in Fig. 130 abgebildet [1]. *a* ist ein auf einem kleinen Sandbade stehender Kochbecher von 250 bis 300 ccm Inhalt mit weitem Halse, *b* ein trichterförmiges Rohr, im Ganzen 210 mm lang, in dem oberen Theile 58 bis 60 mm im Lichten, unten etwa 8 mm im Lichten weit und oben mit breitem, geschliffenem Rande versehen. Dieses Rohr steckt luftdicht in dem Kautschukstöpsel, welcher den Verschluss des Kolbens *a* bildet, so dass sein unteres Ende ungefähr mit der unteren Fläche des Stöpsels abschliesst oder doch nur wenig in den Hals des Kolbens hineintritt. Auf dem Rande dieses Rohres liegen zwei Ringe aus dünnem Kautschuk, deren äusserer Durchmesser ungefähr gleich dem des Randes oder etwas kleiner ist, während der innere etwas kleiner sein muss, als der des Rohres und zweckmässiger Weise 55 mm beträgt [2]. Auf die Kautschukringe kommt ein Holzring *c*, und durch zwei starke Messingklemmen *dd* wird dieser auf die Kautschukringe gepresst, welche solcherart sich luftdicht an den Rand des Rohres *b* anzulegen gezwungen sind. Seitlich von dem Rohre *b* und ebenfalls in dem Kautschukstöpsel des Kolbens *a* steckend ist ein kleiner Fülltrichter *e* angebracht, aus zwei Stücken mit eingeschaltetem Kautschukröhrchen und Quetschhahn *f* zusammengesetzt.

Fig. 130.



Ausserdem bedarf man einer Anzahl kreisförmiger, mit Cadmiumacetat getränkter Baumwollläppchen, deren Durchmesser mit dem äusseren Durchmesser der erwähnten Kautschukringe übereinstimmt oder ein wenig kleiner ist. Man bereitet sie, indem man aus feinem, weissem Baumwollenzeuge mit Hülfe einer Schablone die Scheiben ausschneidet, diese während einiger Minuten in eine Lösung von 5 g krystallisirtem

[1] Derselbe kann durch die Firma Numa Peterson in Stockholm bezogen werden, dürfte jedoch bald auch durch deutsche Firmen zu erhalten sein.

[2] Ein grösserer Durchmesser des Rohres und der Kautschukringe ist nur dann empfehlenswerth, wenn man häufig Eisensorten mit sehr reichlichem Schwefelgehalt (über 0,2 Proc.) zu untersuchen hat.

Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser einlegt, bis sie vollständig davon durchtränkt sind, auf einem reinen Leinentuche zum Trocknen ausbreitet und, wenn sie trocken geworden sind, in einer verschlossenen Pappschachtel zum Gebrauche aufhebt.

Endlich ist eine Farbenscala erforderlich, welche man sich bereiten kann, indem man von einem Eisen, dessen Schwefelgehalt zuvor genau bestimmt worden war, verschiedene Gewichtsmengen der Reihe nach in derselben Weise auflöst, wie bei der nachfolgend beschriebenen Schwefelbestimmung selbst, und die dabei erfolgenden Zeugscheiben, vor dem Lichte geschützt und mit den betreffenden Angaben betreffs der Schwefelgehalte versehen, aufbewahrt. Löst man nun von Eisensorten mit abweichenden Schwefelgehalten ungleiche Gewichtsmengen auf und erhält dabei gleiche Farbentöne, so werden sich offenbar die Schwefelgehalte jener Eisenproben umgekehrt wie die gelösten Gewichtsmengen verhalten. Ruft eine Probe von 0,4 g Gewicht bei ihrer Auflösung eine gleiche Färbung der mit Cadmiumacetat getränkten Baumwollenscheibe hervor, als eine andere Probe von 0,8 g Gewicht, so enthält erstere doppelt so viel Schwefel als letztere; allgemein, wenn w das Gewicht einer Probe mit bekanntem Schwefelgehalte s, w_1 das Gewicht einer anderen Gewichtsprobe mit dem Schwefelgehalte s_1 ist, so hat man die Beziehung:

$$w s = w_1 s_1 \text{ oder } s_1 = \frac{w s}{w_1}.$$

Eine und dieselbe Farbennummer der Scala kann demnach zur Bestimmung sehr abweichender Schwefelgehalte dienen, sofern man grössere oder kleinere Proben verwendete, und eine Scala von sechs bis sieben Nummern (Farbentönen) reicht auch für genaue Bestimmungen aus.

Da für die entstehende Färbung auch die Grösse der berührten Fläche der Baumwollenscheibe sehr wesentlich mitspricht, der Durchmesser dieser Fläche aber gleich dem inneren Durchmesser der oben erwähnten Kautschukringe ist, zwischen welchen die Baumwollenscheibe bei dem Versuche eingespannt wird, so ist es erforderlich, dass für Anfertigung der Farbenscala der nämliche oder doch ein gleich grosser Apparat benutzt werde, als für die späteren Schwefelbestimmungen selbst. Die hier beigefügte Farbentafel zeigt eine Scala aus sechs Nummern für Apparate von 55 mm Durchgangsöffnung, welcher die unten angegebenen Schwefelgehalte entsprechen. In Rücksicht auf den Umstand jedoch, dass die meisten Farben, zumal unter dem Einflusse des Lichtes, leicht sich etwas verändern, dürfte es gerathen sein, von Zeit zu Zeit zu prüfen, ob nicht eine Veränderung stattgefunden hat, indem man in der beschriebenen Weise eine gewogene Probe eines Eisens mit bekanntem Schwefelgehalte auflöst.

Für die Durchführung der Untersuchung füllt man zunächst den Kolben *a* zur Hälfte mit destillirtem Wasser und erhitzt zum Sieden, um

die Luft auszutreiben. Inzwischen wägt man von dem zu untersuchenden Eisen, je nachdem man viel oder wenig Schwefel vermuthet, 0,1 bis 0,8 g ab und schüttet die Probe, nachdem das Wasser in *a* einige Zeit im Kochen erhalten worden war, vorsichtig mit Hülfe eines Trichters, dessen Stiel man kurz abgeschnitten hatte, in den Kolben, wobei man Acht zu geben hat, dass an dessen Wänden Nichts haften bleibt. Zweckmässig ist es, vorher die Flamme unter dem Kolben zu entfernen und das Sieden zu unterbrechen, da sonst leicht ein heftiges Aufschäumen eintritt, welches Gelegenheit zu Verlusten geben kann [1]). Der Apparat wird nun genau in der Weise, wie es die Abbildung zeigt, zusammengestellt, der Quetschhahn *f* geschlossen und zwischen beiden Kautschukringen wird eine der besprochenen, mit Cadmiumsalz getränkten Baumwollenscheiben eingelegt, so dass alle aus dem Apparate aufsteigenden Gase und Dämpfe gezwungen sind, durch die Scheibe hindurch ihren Weg zu nehmen, wobei diese durch den in den Gasen enthaltenen Schwefelwasserstoff gefärbt wird. Damit diese Färbung gleichmässig ausfalle, achte man darauf, dass das Rohr *b* genau senkrecht stehe. Das Kochen wird nun wieder aufgenommen und ununterbrochen bis zur Beendigung des Versuchs fortgesetzt, so dass man die Wasserdämpfe durch das Baumwollenzeug hindurch entweichen sieht, darf jedoch nicht so heftig sein, dass ein Aufblähen des Zeuges stattfindet. Nachdem nun durch ein mehrere Minuten hindurch fortgesetztes Sieden alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben und die Zeugscheibe gut durchfeuchtet ist, füllt man den kleinen Trichter *e* mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns diese nach und nach zu der siedenden Flüssigkeit tropfen, worauf sofort eine reichliche Wasserstoffgasentwickelung beginnt. Für je 0,1 g Eisen gebraucht man etwa 3 ccm der Säure von der angegebenen Verdünnung, ein mässiger Ueberschuss ist jedoch ohne Belang. Ist nach dem Zusatze aller Säure und nach längerem Kochen das Eisen vollständig zersetzt, also keine Spur einer Wasserstoffentwickelung mehr wahrnehmbar, so kocht man, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, noch fernere 8 bis 10 Minuten, entfernt dann die Zeugscheibe, legt sie auf weisses Fliesspapier, so dass die zuvor untere Seite jetzt oben liegt, und vergleicht nun deren Farbe mit der Scala.

Ein Phosphor-, Arsen- oder Kupfergehalt des zu untersuchenden Eisens bleibt ohne Einfluss auf die Richtigkeit des Ergebnisses.

---

[1]) Wiborgh bedient sich zum Einbringen der Probe eines kurzen, an einem Ende zugeschmolzenen und an einem Platindrahte aufgehängten, dünnwandigen Glasröhrchens, welches mit der Probe gefüllt und dann vermittelst des Platindrahtes in die siedende Flüssigkeit eingelassen wird. Bei einiger Vorsicht ist jedoch die etwas umständliche Anwendung dieses Röhrchens entbehrlich.

Tabelle der Schwefelgehalte für die beigegebene Farbentafel.

Farbennummer 1.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,0025 Proc.
0,4 "	0,005 "
0,2 "	0,010 "
0,1 "	0,020 "
0,08 "	0,025 "
0,04 "	0,050 "
0,02 "	0,100 "

Farbennummer 2.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,005 Proc.
0,4 "	0,010 "
0,2 "	0,020 "
0,1 "	0,040 "
0,08 "	0,05 "
0,04 "	0,10 "
0,02 "	0,20 "

Farbennummer 3.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,01 Proc.
0,4 "	0,02 "
0,2 "	0,04 "
0,1 "	0,08 "
0,08 "	0,10 "
0,04 "	0,20 "
0,02 "	0,40 "

Farbennummer 4.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,015 Proc.
0,4 "	0,030 "
0,2 "	0,060 "
0,1 "	0,120 "
0,08 "	0,150 "
0,04 "	0,300 "
0,02 "	0,600 "

Farbennummer 5.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,025 Proc.
0,4 "	0,050 "
0,2 "	0,100 "
0,1 "	0,200 "
0,08 "	0,250 "
0,04 "	0,500 "
0,02 "	1,000 "

Farbennummer 6.

Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,035 Proc.
0,4 "	0,070 "
0,2 "	0,140 "
0,1 "	0,280 "
0,08 "	0,350 "
0,04 "	0,700 "
0,02 "	1,400 "

№ 1.

№ 2.

№ 3.

№ 4.

№ 5.

№ 6.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Kupfer.

Zu S. 500, Abs. 3: Trennung von Kupfer und Blei bei der Elektrolyse. Wenn es sich um die Bestimmung grösserer Mengen von Kupfer und Blei neben einander handelt, so verwende man nach Classen (Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. XXI, 368) als positive Elektrode eine Platinschale von etwa 9 cm Durchmesser und 4,2 cm Tiefe (Inhalt ungefähr 225 ccm), als negative Elektrode ein Platinblech von 4,5 cm Durchmesser, welche von einem starken Platindraht getragen wird. Die Elektrolyse beginnt man zweckmässig mit einem Strome, welcher 0,1 ccm Knallgas in der Minute entwickelt und, sobald sich eine stärkere Schicht Bleihyperoxyd auf der Platinschale abgeschieden hat, bis zur Entwickelung von 3 ccm Knallgas in der Minute gesteigert wird. Die Lösung der Metalle, welche bei den auf Classen's Anregung ausgeführten Versuchen 120 ccm betrug, wurde mit 30 bis 40 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) versetzt, und etwa vorhandenes Bleisulfat vor der Elektrolyse durch Erwärmung der stark salpetersauren Flüssigkeit gelöst. Nach beendeter Ausfällung fügt man etwa 10 ccm Wasser zu, lässt den Strom noch etwa zehn Minuten wirken und wäscht dann, ohne Unterbrechung des Stromes, mit Wasser völlig aus. Die Elektroden werden darauf noch mit Alkohol gewaschen und das Hyperoxyd bei 110° bis zu bleibendem Gewichte getrocknet. Es haftet sehr fest an der Schale.

Zu S. 500, Abs. 3: Elektrolytische Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen. Enthält eine Probe, aus welcher das Kupfer bestimmt werden soll, mehr als 0,2 Proc. Arsen, so werden mit dem Kupfer auch merkliche Mengen Arsen durch den Strom niedergeschlagen. Statt nun Kupfer und Arsen vor der Fällung nach der bekannten Methode zu trennen, schlägt Classen (Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. XXI, 366) vor, das Arsen als Bromverbindung zu verflüchtigen. Geschwefelte Erze werden wiederholt mit einigen Cubikcentimetern Brom erwärmt, geröstete Erze mehrmals mit einer Lösung von Brom in Salzsäure eingedampft und dadurch das Arsen bis auf so geringe Mengen entfernt, dass das Kupfer arsenfrei abgeschieden wird. Das Kupferbromid muss vor der Elektrolyse durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt werden.

Zu S. 521, Abs. 1: Garkupfer. Bestimmung von Antimon und Wismuth im Handelskupfer nach Paul Jungfer.

1) Wismuth. Aus einer Lösung von Kupfernitrat, welche geringe Mengen Wismuth enthält, wird durch Natriumcarbonat zuerst das Wismuth gefällt. Man löst daher das Kupfer in Salpetersäure und sammelt einen etwa bleibenden Rückstand auf einem kleinen Filter. Zu der etwas verdünnten Lösung setzt man in der Kälte unter starkem Umrühren tropfen-

weise Natriumcarbonat zu, bis ein bleibender Niederschlag sich gebildet hat; dann rührt man noch einige Minuten tüchtig um und lässt eine bis zwei Stunden stehen, damit noch nicht gefälltes Wismuthoxyd Gelegenheit finde, mit dem ausgeschiedenen basischen Kupfercarbonat sich umzusetzen. Nachdem der Niederschlag auf ein kleines Filter gebracht ist, wird er mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser basisches Wismuthchlorid gefällt. — Der beim Lösen des Kupfers in Salpetersäure zurückgebliebene und abfiltrirte Rückstand muss nach Hampe's Verfahren (S. 522 und 524) auf Wismuth untersucht werden.

2) Bestimmung kleiner Mengen Antimons im Kupfer. Das Verfahren besteht darin, dass das Kupfer als Jodür gefällt wird, während Antimon als leicht lösliches Antimonfluorür-Fluorkalium in Lösung bleibt. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: 10 g Kupfer werden in 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) gelöst. Die Lösung verdünnt man in einem grösseren Becherglase auf 200 bis 300 ccm, fügt 0,150 g gelöstes Fluorkalium hinzu und versetzt darauf mit Jodkalium und Schwefligsäure in der Kälte. Auf 10 g Kupfer sind 26,2 g Jodkalium zu nehmen, die man auch nicht auf einmal zugiebt, sondern nach und nach in kleineren Antheilen, abwechselnd mit Schwefligsäure, und mit der Vorsicht, dass man einen Ueberschuss von Jodkalium vermeidet. Man beschleunigt nun das Absetzen des Niederschlages, indem man das Becherglas auf ein kochendes Wasserbad stellt, filtrirt alsdann und wäscht den Niederschlag mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die überschüssige Schwefligsäure im Filtrate wird durch Jodlösung entfernt und danach längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag enthält neben Arsen und Antimon stets etwas Kupfer, sowie das etwa vorhandene Blei und Wismuth. Das Gemenge dieser Schwefelmetalle wird filtrirt und dann mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Zur Lösung giebt man Weinsteinsäure und einen Ueberschuss von Ammoniak und fällt aus der Flüssigkeit durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser Kupfer, Blei und Wismuth, erwärmt kurze Zeit gelinde unter Umrühren, filtrirt rasch und trennt im Filtrat Arsen und Antimon nach bekannter Methode.

Zu S. 532 ff.: Bestimmung des Arsens im Kupfer nach Sexton (Fresenius' Zeitschr. **25**, 257). Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure wird mit so viel salpetersaurem Eisenoxyd versetzt, dass auf 1 Theil Arsen $1^1/_2$ bis 2 Theile Eisen kommen; dann neutralisirt man nahezu mit Aetznatron und giebt einen Ueberschuss von Natriumacetat hinzu, so dass die zuerst blassblaue Lösung eine dunkelgrüne Farbe gewinnt. Man erhitzt nun die Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden, hebt dann das Gefäss sofort vom Feuer ab, um keine Ausscheidung von basischem Kupferacetat eintreten zu lassen, und filtrirt so schnell als möglich. Der Niederschlag, nachdem er auf das Sorgfältigste ausgewaschen ist, wird in Salzsäure gelöst, die Lösung

mit Ammon im Ueberschusse versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Man filtrirt vom Schwefeleisen ab, fällt aus dem Filtrate das Arsensulfid, durch Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit rauchender Salpetersäure, fügt, sobald die erste Einwirkung vorüber ist, einige Tropfen Salzsäure hinzu und verdünnt mit Wasser. Aus der filtrirten Lösung wird die Arsensäure durch Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag des basischen Eisensalzes muss frei von Kupfer gewaschen werden, weil Schwefelkupfer geneigt ist, Arsen hartnäckig zurückzuhalten. Ist die Lösung des Eisenniederschlages in Salzsäure noch kupferhaltig, was durch die grünliche Farbe derselben erkennbar wird, so ist die basische Fällung zu wiederholen.

Gold.

Zu S. 582, Abs. 3: Fällung des Goldes. Aus Goldchloridlösung scheidet Hydroxylaminchlorhydrat nach Cl. Winkler bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze rasch alles Gold in Gestalt eines glänzend gelben, krystallinischen Pulvers ab, welches sich auf das Leichteste auswaschen lässt.

Nickel.

Zu S. 608 (siehe auch S. 516): Trennung des Nickels vom Zink. Statt das Zink aus einer mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, wie Rose vorschreibt, wird in neuerer Zeit die Anwendung von Ameisensäure empfohlen. Die Menge der freien Ameisensäure muss so bemessen werden, dass einerseits alles Zink niedergeschlagen wird, andererseits alles Nickel in Lösung bleibt. Dabei kommt nach den Versuchen von Bragard[1]) nicht nur die absolute Säuremenge, sondern auch das Verhältniss der Säure zum Volumen der Flüssigkeit in Betracht; unter sonst gleichen Bedingungen ist die Fällung aus grösserem Volumen vollständiger. Ist viel Zink vorhanden, so wird eine grössere Menge Ameisensäure, die bei einer kleinen Zinkmenge die vollständige Ausfällung verhindert, der Richtigkeit des Ergebnisses nicht Eintrag thun; dabei darf man aber nicht vergessen, dass durch die Fällung einer grösseren Menge Zink ohnehin schon mehr Ameisensäure frei wird. Es sind folgende Regeln zu beobachten: 1) Damit die Lösung hinreichend sauer sei, um die Fällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff zu hindern, muss man auf je 0,03 g Nickel 5 ccm Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,1136 zusetzen. 2) Wenn viel Nickel vorhanden ist und somit Gefahr eintritt, dass die

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. 27, 206.

Menge der Ameisensäure, welche das Nickel in Lösung halten soll, nun auch die vollständige Fällung des Zinks verhindert (dieses geschieht, wenn 20 ccm Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,1136 auf 0,0325 g Zink in 200 ccm Lösung treffen), so ist die Lösung hinreichend, d. h. auf 500 bis 600 ccm zu verdünnen. 3) Soll die Fällung in der Wärme geschehen, so ist ein grösserer Säurezusatz zu nehmen. Zweckmässig erscheint es aber, den Schwefelwasserstoff in der Kälte einzuleiten und nachher zu erwärmen, wodurch der Niederschlag alle Eigenschaften des heiss gefällten annimmt. — Erscheint der Niederschlag von Schwefelzink dennoch durch Schwefelnickel dunkel gefärbt, so löst man denselben in Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff und leitet nach Zusatz von Ammon und überschüssiger Ameisensäure wieder Schwefelwasserstoff durch die Lösung.

Antimon.

Zu S. 624: Elektrolytische Bestimmung des Antimons[1]). Aus der Lösung des Antimons in Natriummonosulfid scheidet ein Strom, welcher in der Minute 1,5 bis 2 ccm Knallgas liefert, das Metall, sofern sein Gewicht nicht mehr als 0,16 g bis höchstens 0,2 g beträgt, als einen hellen, glänzenden, am Platin festhaftenden Niederschlag ab. Enthält die Lösung Polysulfide, wie es stets der Fall sein wird, wenn das Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, oder durch Kochen mit Schwefelnatrium von anderen Metallen getrennt wurde, so tritt eine vollständige Abscheidung des Antimons nicht ein. Man setzt in diesem Falle zu der Lösung ammoniakalisches Wasserstoffhyperoxyd und erwärmt, bis die anfänglich gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist. Ist dabei die Oxydation so weit gegangen, dass Antimonsulfid sich ausgeschieden hat, so fügt man nach dem Erkalten etwa 10 ccm einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid hinzu. Die Elektrolyse muss stets aus der kalten Lösung erfolgen. Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon wird mit Wasser und absolutem Alkohol behandelt und nach dem Trocknen bei 80 bis 90° gewogen.

Classen benutzt bei diesen Fällungen als Kathode eine Platinschale von 9 cm Durchmesser und ungefähr 225 ccm Inhalt; als Anode dient eine Platinscheibe von 4,5 cm Durchmesser, welche an einem ziemlich starken Platindrahte leitend befestigt ist.

Da die Gegenwart von Polysulfiden im Schwefelnatrium einer quantitativen Fällung des Antimons hinderlich, also die Beschaffenheit des Natriumsulfides für den Ausfall der Operation von Bedeutung ist, so wird eine besondere Vorschrift zur Darstellung derselben gegeben. Man bereitet aus eisen- und thonerdefreiem, durch Alkohol gereinigtem

[1]) Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl. — Berichte d. Deutschen chemischen Gesellschaft XVIII, 1104.

Natriumhydroxyd eine Lauge vom spec. Gewicht 1,35 und sättigt dieselbe bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas. (Das Gas soll mit Wasser gewaschen und darauf durch mehrere, mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren geleitet werden.) Nach vollständiger Sättigung filtrirt man die Lösung vom ausgeschiedenen Niederschlage ab und dampft dieselbe in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porcellanschale über lebhaftem, freiem Feuer möglichst schnell ein. Damit das Sieden ohne Stossen vor sich gehe, wird eine Platinspirale eingelegt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Krystallhaut ausscheidet, unterbricht man das Sieden und füllt die Flüssigkeit noch heiss in kleine, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flaschen. Die zur Trennung von Antimon und Zinn geeignete Concentration der Lösung ist erreicht, wenn dieselbe ein spec. Gewicht von 1,22 bis 1,225 besitzt.

Zu S. 628, Abs. 2: Trennung von Antimon und Zinn durch Elektrolyse. Classen hat gefunden, dass aus einer Lösung von Antimon und Zinn in einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium das Antimon durch den galvanischen Strom vollständig und frei vom Zinn abgeschieden werden kann. Man verfährt auf folgende Weise. Das Gemenge beider Schwefelmetalle oder der durch Abdampfen erhaltene Rückstand einer Lösung beider Metalle wird in einer gewogenen, wohl gereinigten und möglichst glatt polirten Platinschale mit etwa 60 ccm einer Schwefelnatriumlösung vom spec. Gewicht 1,22 bis 1,225 übergossen und noch 1 g reines Natriumhydroxyd in concentrirter Lösung hinzugegeben. Wenn die Lösung der Metalle nicht gleich erfolgt, erwärmt man über einer kleinen Flamme, spült sodann das Deckglas, mit welchem man die Schale bedeckt hielt, mit 10 bis 15 ccm Wasser ab und lässt völlig erkalten. Darauf unterwirft man die Flüssigkeit der Elektrolyse mit einem Strome, welcher in der Minute 1,5 bis 2 ccm Knallgas entbindet. Zwölfstündige Einwirkung des Stromes genügt zur Fällung von etwa 0,2 g Antimon. Sobald der Strom durch die Lösung geht, überziehen sich sofort alle von der Flüssigkeit benetzten Theile der Schale mit einem dunklen Anfluge von Antimon, welcher sich bald zu einem hellen, glänzenden, an der Schale festhaftenden Ueberzuge umwandelt. Anfänglich erscheint die ganze Lösung von feinen Gasbläschen erfüllt, welche an der Oberfläche zerspringen und das Deckglas mit geringen Mengen von Lösung bespritzen. Nach ungefähr zwei Stunden wird die Lösung vollkommen klar; man lässt dann wiederholt einen Tropfen Wasser vom Rande des Deckglases an der unteren Seite desselben über alle seine Theile gleiten und an der durch die Oeffnung des Deckglases gehenden positiven Elektrode herablaufen. Nach Beendigung der Fällung unterbricht man den Strom, giesst die Flüssigkeit in eine zweite gewogene Platinschale und spült zwei- bis dreimal mit etwa 10 ccm Wasser nach. Die Schale mit Antimon wird, wie bei der Elektrolyse des „Antimons“ angegeben wurde, behandelt.

Das Zinn wird aus der Lösung in Schwefelnatrium durch den galvanischen Strom nur unvollständig ausgefällt, auch wenn die Lösung der Alkalisulfide verdünnt ist; die Abscheidung geschieht jedoch vollständig aus Schwefelammonium. Classen versetzt deshalb die von Antimon befreite Flüssigkeit mit 25 g reinem, eisenfreiem Ammoniumsulfat, und erwärmt in bedeckter Schale sehr vorsichtig, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung vorüber ist; dann wird die Lösung noch 15 Minuten lang in mässigem Sieden erhalten. Nach völligem Abkühlen löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und elektrolysirt durch einen Strom, der 9 bis 10 ccm Knallgas in der Minute giebt und welcher in vier bis fünf Stunden ungefähr 0,2 g Zinn ausscheidet. Ein Ansatz von Schwefel am oberen Rande des ausgeschiedenen Zinns wird durch sanftes Reiben mit einem leinenen, mit Alkohol angefeuchteten Tuche entfernt. — Wegen des belästigenden Geruches einer Schwefelammoniumlösung erscheint es vortheilhafter, das Zinn aus der antimonfreien Lösung durch Säure zu fällen und als Zinnoxyd zu bestimmen.

Zu S. 513, Abs. 2: Trennung von Antimon und Arsen durch Elektrolyse. Dieselbe gelingt nur dann, wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden war. Man oxydirt deshalb die Verbindung mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser, entfernt die Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade, löst den Rückstand mit 50 bis 60 ccm der Natriummonosulfidlösung vom spec. Gewicht 1,22, setzt 1 g Natriumhydroxyd in concentrirter Lösung hinzu und fällt das Antimon, wie bei der Trennung von Antimon und Zinn angegeben wurde. Nach der Fällung des Antimons säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, entfernt den Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen und oxydirt den filtrirten und ausgewaschenen Niederschlag von Arsensulfid mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Nachdem man die Lösung durch Ammoniak übersättigt hat, wird das Arsen durch Magnesiamischung gefällt.

Platin.

Zu S. 643: Platinlegirungen. Trennung des Platins von Gold. Aus einer Lösung der Chloride beider Metalle kann das Gold nach den Versuchen von L. Hoffmann und G. Krüss durch Oxalsäure vollkommen reducirt werden, ohne dass Platin zugleich mit gefällt wird. Die Reduction wird in bedecktem Glase unter Erwärmen vorgenommen; sobald auf Zusatz einer weiteren Menge Oxalsäure keine neue Ausscheidung von Gold eintritt, ist die Fällung beendet.

Englische Schwefelsäure.

Zu S. 693, Abs. 2: Nach Angaben von J. Watson (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1888, p. 305) ist in den Newcastle Chemical Works zur schnellen maassanalytischen Bestimmung des Schwefels in gerösteten Pyriten das Verfahren von Russel und Scurfield in Anwendung. Man verfährt wie folgt:

1. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels mischt man 2 g Natiumbicarbonat mit 5,16 g der gepulverten Probe im Platin- oder Porcellantiegel mittelst eines ausgeplatteten Glasstabes, und erhitzt 5 bis 10 Minuten lang mit kleiner Flamme. Die gesinterte Masse wird mit Hülfe eines Drahtes losgebrochen und dadurch das Verbleiben eines unoxydirten Kernes von Schwefeleisen in derselben verhindert; alsdann erhitzt man 10 bis 15 Minuten lang stark, um die Oxydation (den Sauerstoff liefert die Luft) zu vollenden. Den Inhalt des Tiegels bringt man in ein Becherglas, zieht ihn 15 Minuten lang mit kochendem Wasser aus, filtrirt und titrirt unter Anwendung von Methylorange als Indicator das unzersetzt gebliebene Alkali mit Salzsäure, von welcher 1 ccm = 0,02 g Na_2O = 0,0258 g S entspricht. Zieht man die verbrauchten Cubikcentimeter Salzsäure von denen ab, welche 2 g Carbonat entsprechen, und theilt die Differenz durch 5, so findet man den in der Probe enthaltenen Schwefel in Procenten.

2. Zur Bestimmung des löslichen oder unwirksamen Schwefels erhitzt man 5,16 g der Probe mit 5 ccm Sodalösung, von welcher 1 ccm = 0,05 g Na_2O enthält, kocht 15 Minuten lang, filtrirt und titrirt das Filtrat mit der oben erwähnten Salzsäure. Man findet den Gehalt der Probe an löslichem Schwefel in Procenten, wenn man die für 5 ccm Sodalösung erforderlichen Cubikcentimeter Salzsäure um die vermindert, welche nach dem Kochen zum Zurücktitriren erforderlich sind und die Differenz durch 5 theilt.

Die Differenz zwischen dem Gesammtschwefel und dem löslichen Schwefel ergiebt den als Sulfid in der Probe enthaltenen, welcher bei richtiger Leitung der Röstarbeit nutzbar gemacht werden konnte. (Z. f. ang. Chem. 1888, S. 333.)

Zu S. 694, Abs. 2: de Koninck giebt[1] für die Behandlung der arsensauren Ammonmagnesia folgende Anleitung:

[1]) Z. f. ang. Chem. 1888, S. 427.

Nachdem der Niederschlag von dem Filter entfernt und dieses in den Trichter zurückgebracht ist, feuchtet man dasselbe mit verdünnter Salpetersäure an, löst hierdurch die dem Papier anhaftenden Theilchen der Arsenverbindung, wäscht mit möglichst geringen Wassermengen aus und sammelt die Flüssigkeit in dem Tiegel, der den Niederschlag enthält. Man trocknet und erhitzt nach und nach bis zur Rothgluth. Das gebildete Ammoniumnitrat verhindert eine Reduction. Die pyroarsensaure Ammonmagnesia ist rein weiss.

Zu S. 717: Berichtigung. In dem vom Referenten benutzten Exemplar des Taschenbuches für Sodafabrikation waren in der Tabelle zur Umrechnung der gefundenen Cubikcentimeter Stickoxydgases die Spalten für HNO_3, Salpetersäure von 36 und 40° Bé. irrthümlich mit einem falschen Factor berechnet, dieser Irrthum ist in das Referat übergegangen. Die betreffenden Spalten sind deshalb durch die nachstehenden zu ersetzen:

ccm NO	HNO_3		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a	b	a	b	a	b
1	2,820	0,1648	5,331	0,3116	4,570	0,2671
2	5,640	0,3296	10,662	0,6232	9,140	0,5342
3	8,460	0,4944	15,993	0,9348	13,711	0,8013
4	11,280	0,6592	21,324	1,2464	18,282	1,0684
5	14,100	0,8240	26,655	1,5580	22,852	1,3355
6	16,920	0,9888	31,986	1,8696	27,423	1,6026
7	19,740	1,1536	37,317	2,1812	31,993	1,8697
8	22,560	1,3184	42,648	2,4928	36,564	2,1368
9	25,380	1,4832	47,979	2,8044	41,134	2,4039

Bemerkung. Der Fehler ist von Herrn Prof. Lunge kurz nach dem Erscheinen des Taschenbuches entdeckt und dem Referenten in einer gefl. Privatmittheilung davon Kenntniss gegeben.

Zu S. 724, Abs. 1: G. Lunge und M. Isler theilen (Z. f. ang. Chem. 1890, S. 129 ff.) unter ausführlicher Erörterung der Mängel und Ungenauigkeiten, welche der Kolb'schen Tabelle anhaften, eine neue Gehaltstabelle für Schwefelsäurelösungen mit. Während bezüglich der Ausführungen auf die Originalmittheilung verwiesen sein mag, hält der Referent es für angezeigt, die neue Tabelle, welche bald in der chemischen Industrie allgemeine Anwendung finden sollte, dem Nachtrage beizufügen. Es sei hier nochmals erwähnt, dass die Zahlen der Tabelle für chemisch reine Schwefelsäure gelten, und daher bei Handelssäuren, namentlich den hochconcentrirten, die Verunreinigungen berücksichtigt werden müssen.

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grd. Säure	Proc. 50grd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60grd. Säure	50 grd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	9,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,84	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grd. Säure	Proc. 50grd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60grd. Säure	50grd. Säure
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,384	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,510	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,425	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	0,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49.06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40.48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60grd. Säure	Proc. 50grd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60grd. Säure	50grd. Säure
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,313	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,572
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1.513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grd. Säure	Proc. 50 grd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grd. Säure	50 grd. Säure
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,394	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,406	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,412	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	—	—	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	—	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	—	—	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	—	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	—	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	—	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	—	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	—	—	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	—	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	—	—	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	—	—	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	—	—	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	—	—	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	—	—	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	—	—	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	—	—	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	—	—	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

Salpetersäure.

Zu S. 733, Abs. 3: L. Weigert beschreibt (Z. f. ang. Chem. 1888, S. 612) einen Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure (und Salpetrigsäure) mittelst Eisenchlorür.

Frank, H. Morgan und Edes Bates veröffentlichen (J. of Anal. Chem. 1888, p. 384)[1]) eine Modification des Pelouze'schen Verfahrens, bezüglich dessen auf die Originalmittheilung verwiesen sein mag.

Bailhache (Compt. rend. 108, p. 1122) hat dasselbe Verfahren ebenfalls modificirt. Er setzt zwecks Entwickelung von Kohlensäure Natriumbicarbonat zur sauren Ferrosulfatlösung und titrirt das übrig gebliebene Ferrosulfat mit Kaliumbichromat zurück (Bull. chim. 2, p. 9).

Zu S. 735, Abs. 2: Ant. Baumann hat (in der Z. f. ang. Chemie 1888, S. 663) eine Tabelle zur Umrechnung des gefundenen Stickoxydgases in Salpetersäure für die Temperaturen von 10 bis 25° und einen Barometerstand 700 bis 770 mm veröffentlicht, welche das Reductionsinstrument entbehrlich macht. Von einem Abdruck der Tabelle wird hier Abstand genommen, da dieselbe in grossem Format (versehen mit einer Hülfstabelle für die Tension des Wasserdampfes) von der M. Rieger'schen Universitätsbuchhandlung in München zu beziehen ist. Ausserdem ist die Tabelle bei Verwendung von Lunge's neuestem Apparat, dem Gasvolumeter, welcher am Schlusse des Nachtrags beschrieben ist, entbehrlich geworden.

Ammoniakverbindungen aus Gaswasser.

Zu S. 757: Durch die neueren Arbeiten von Lunge und Wiernik (Z. f. ang. Chem. 1889, S. 182, s. a. S. 290) ist nachgewiesen, dass die Carius'sche Tabelle für die höheren Grade zu hohe Zahlen angiebt. Die mit grösster Sorgfalt ermittelten Gehalte haben zur Aufstellung nachstehender Tabelle geführt, die auch nach Grüneberg's Urtheil als die zuverlässigste der bisher aufgestellten Ammoniaktabellen angesehen werden muss.

---

[1]) Z. f. angew. Chem. 1889, S. 41.

Tabelle
der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C. nach Lunge und Wiernik.

Specif. Gewicht bei 15°	Proc. Ammoniak	1 Liter enthält Ammoniak bei 15° g	Correction des spec. Gew. für ± 1°	Specif. Gewicht bei 15°	Proc. Ammoniak	1 Liter enthält Ammoniak bei 15° g	Correction des spec. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Sulfat.

Zu S. 762, Abs. 2: Isbert und Venator beschreiben Zeitschr. f. ang. Chem. 1889, S. 66 ein Verfahren zur directen Bestimmung des Natriumsulfats: 2g Sulfat werden in wenig heissem Wasser gelöst, zur Lösung wird etwas Ammoniak und hierauf kohlensaures Ammoniak gesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Abfiltriren wird der letztere wieder in Salzsäure gelöst, wiederholt in der angegebenen Weise gefällt, abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag enthält das Unlösliche, Eisenoxyd und Thonerde, Calcium und Magnesiumcarbonat. Kochsalz, freie Säure und Sulfat befinden sich in der Lösung, welche in einer Platinschale gesammelt wird. Nach Eindampfen derselben auf dem Wasserbade wird der Rückstand schwach — bis zur vollständigen Verjagung der Ammoniaksalze — geglüht und gewogen. Von dem erhaltenen Gewicht wird das in einem anderen Theil der Probe mit Zehntel-Silberlösung bestimmte Natriumchlorid, berechnet auf Natriumsulfat, in Abzug gebracht. Der Rest ergiebt das im Sulfat enthaltene Natriumsulfat, da sich das vorhandene Natriumchlorid mit der „freien Säure" bezw. mit dem gebildeten Ammoniumsulfat in Natriumsulfat umgesetzt hat. War die vorhandene „freie Säure" nicht ausreichend, um das Natriumchlorid zu zersetzen, so ist der Zusatz einer entsprechenden Menge Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat vor dem Eindampfen der Lösung erforderlich.

Salzsäure.

Zu S. 769, Abs. 3: Kupferschläger[1]) schüttelt die Salzsäureprobe zur Nachweisung von freiem Chlor mit einem Kupferkorn. Bei Anwesenheit desselben geht Kupfer in Lösung.

Oder er lässt die Probe über Nacht mit einem Phosphorkörnchen stehen, wobei sich bei Anwesenheit von Chlor Phosphorsäure bildet.

Soda.

Zu S. 774, Abs. 1: Erkennung und Bestimmung von Aetzalkali neben Alkalicarbonat. L. Dobbin[2]) benutzt die Nachweisung von Ammoniak mittelst Nessler's Reagens zu dem Zwecke in folgender Weise:

---

[1]) Bull. Soc. chim. 2, 136.

[2]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind.; Zeitschr. f. ang. Chem. 1889, S. 75.

Man bereitet sich eine Lösung von 5 g Kaliumjodid und fügt so viel Quecksilber hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Nach Zusatz von 1 g Ammoniumchlorid wird auf 1 Liter verdünnt. Dieses so erhaltene Reagens färbt Lösungen von Aetzalkali intensiv gelb, so dass es zur colorimetrischen Bestimmung desselben dienen kann. Zum qualitativen Nachweis von Aetzalkali ist die beschriebene Lösung ein sehr empfindliches Reagens.

Chlorkalk.

Zu S. 822: Werthbestimmung von Braunstein, Chlorkalk und Chamäleon im Nitrometer mittelst Wasserstoffsuperoxyd. Lunge kommt ausführlich[1]) auf seine auch schon vom Ref. angeführten (S. 822, 821, 718 Anm. d. B.,) Methoden zurück. Es ist nicht seine Absicht, die Tenot'sche Untersuchungsmethode für Chlorkalk und die Eisenvitriolmethode für Braunstein, die er noch heute für die besten und maassgebendsten erklärt und die den Vortheil haben, nicht an den Gebrauch bestimmter Instrumente gebunden zu sein, zu verdrängen; er empfiehlt vielmehr seine gasvolumetrischen Methoden wegen ihrer raschen und dabei ganz besonders bequemen Ausführbarkeit für die Betriebscontrole, wie zur Controle der durch die Normalmethoden erhaltenen Resultate. Zahlreiche Untersuchungen haben die Brauchbarkeit der Methoden durchaus dargethan.

Ant. Baumann[2]) erkennt die Genauigkeit der Reaction, auf welche die Methode der Braunsteinanalyse mittelst Wasserstoffsuperoxyd beruht, an ($MnO_2 + H_2O_2 = MnO + O_2 + H_2O$) und bespricht a. a. O. drei Methoden, welche sich auf diese Reaction gründen: 1) eine gewichtsanalytische, 2) eine maassanalytische unter Zurücktitrirung des überschüssig angewendeten Wasserstoffsuperoxyds mittelst Chamäleon und endlich 3) die von Lunge ausgebildete gasvolumetrische Methode.

Baumann hält den Lunge'schen Apparat nicht für zweckmässig und hat sich statt dessen des Azotometers bedient. Seine den Apparat betreffende und andere Einwendungen weist Lunge, Zeitschr. f. ang. Chem. 1890, S. 136, in einer Erwiderung zurück, ebenso wie die von Vanino[3]) bezüglich der Werthbestimmung des Chlorkalks und Titerstellung der Chamäleonlösungen erhobenen. Baumann wie Vanino geben in ihren Abhandlungen neue Tabellen, welche die Berechnung der Ergebnisse ohne Reductionsinstrument in sehr einfacher Weise gestatten. Wir können uns mit der Verweisung auf die Originalmittheilungen begnügen, da Lunge uns in seinen neuesten Veröffentlichungen mit einem Apparat

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890, S. 6.
[2]) Ebend. 1890, S. 72.
[3]) Ebend. 1890, S. 80.

bekannt gemacht hat[1]), der alle Reductionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen, also auch alle dieselben ersparenden Reductionstabellen überflüssig macht. Aus demselben Grunde wollen wir auch bezüglich der Verbesserungen, welche Lunge dem Reductionsinstrument gegeben hat [Zeitschr. f. ang. Chem. 1888, S. 472, siehe auch 1890, S. 227 und 229 (Rey)], auf die Quellen verweisen und zur Beschreibung des neuen „Gasvolumeter“ genannten Apparates übergehen. Wir benutzen dazu die eigenen Worte Lunge's:

Das ganz neue Princip desselben ist folgendes: Mittelst eines Dreischenkelrohres und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren mit einander verbunden, welche in Federklammern eines Statives senkrecht auf und nieder zu schieben sind. Das eine Rohr ist das Gasmessrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmessapparat sein. Das zweite ist das Reductionsrohr, ein Rohr der in der „Chem. Ind.“ 1885, S. 163, auch im vorl. Werke, S. 716 (und fast gleichzeitig von Cl. Winkler) beschriebenen Gestalt, welches als „Reductionsinstrument“ in jeder Apparatenhandlung käuflich ist, nämlich ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Theilstrich unterhalb der Erweiterung 100 ccm fasst, und darunter im cylindrischen Theile noch 30 bis 40 ccm in $^1/_{10}$ getheilt enthält. Dieses Instrument wird in der früher von Lunge beschriebenen Art ein- für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volum ableitet, welches 100 ccm trockene Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Theilstrich einstellt und den oberen Hahn schliesst. Wenn dieser Hahn luftdicht schliesst, hat man ein- für allemal die Reduction auf 0^0 und 760 mm besorgt; will man sich auf einen Hahn nicht verlassen, so kann man auch statt dessen das Rohr oben mit einer Capillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen. Sollen in dem Gasmessrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Volumrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muss man umgekehrt ein Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure in das Volumrohr bringen. Selbstredend wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes von dem Barometerstande abgezogen. Das dritte vorhin erwähnte Rohr ist nicht eingetheilt und dient als Niveau- oder besser Druckrohr. In den beigegebenen Figuren 131 (a. f. S.) und 132 (S. 751) ist der Apparat dargestellt.

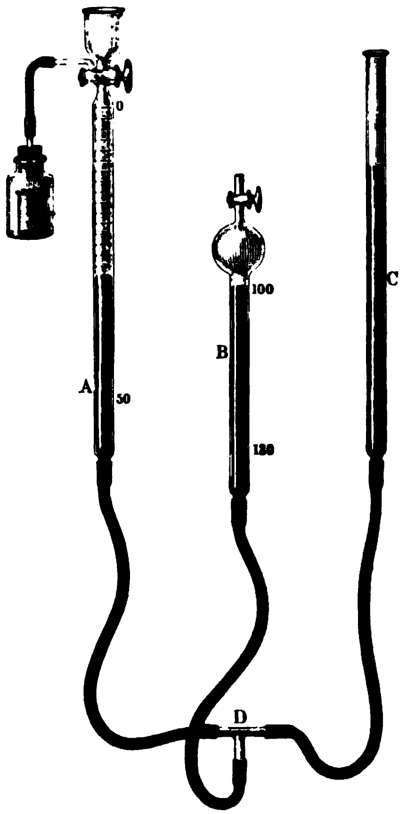
A ist hier ein gewöhnliches Nitrometer, statt dessen man sich jede andere der bekannten Formen dieses Apparates, oder jede andere Gasbürette denken kann. Hier können entweder in dem Rohre selbst, oder in dem Anhängefläschchen Gase entwickelt werden, oder das Rohr *A*

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890, S. 139.

dient nur als eigentliche Gasbürette, indem man dasselbe mit Doyère-Hempel'schen Absorptionspipetten und dergleichen verbindet, oder Gase aus anderen Apparaten in dasselbe überführt und dergleichen. Das neue Verfahren beschränkt sich ja eben nicht nur auf diese oder jene Form eines Apparates, sondern ist für jede gasanalytische oder gasvolumetrische Operation anwendbar. *B* ist das Reductionsrohr, dessen Gefäss statt kugelförmig auch cylindrisch sein kann, und das statt eines Hahnes auch mit einer Capillare zum Zuschmelzen versehen sein kann; hierzu kann nicht nur jedes der von Winkler und Lunge beschriebenen Reductionsinstrumente, sondern auch jedes Nitrometer, am besten ein Kugelnitrometer für 140 ccm, dienen. *C* ist das Druckrohr. Alle drei sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äussere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er lässt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dass sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäss dann cylindrisch sein muss) mit Wassermänteln versehen, und muss dann entsprechend grössere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nicht nöthig, da beide dicht neben einander stehende Röhren nur bei groben Verstössen ungleiche Temperatur haben werden. In *B* ist, wie früher erklärt, ein- für allemal eine solche Luftmenge eingeschlossen, dass dieselbe bei 0° und 760 mm im trockenen Zustande = 100 ccm sein würde. Wenn also durch Hebung des Druckrohres *C* das Quecksilber in *B* auf den Theilstrich 100 eingestellt ist, so wird

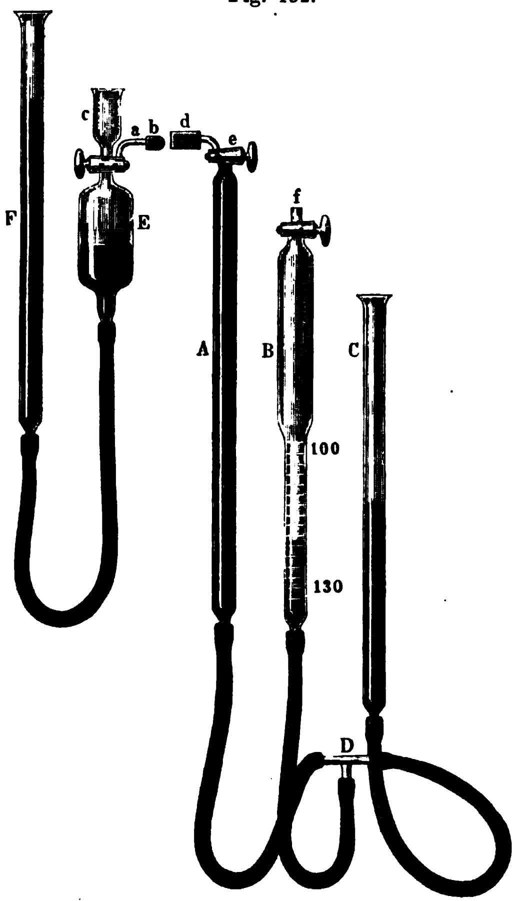
Fig. 131.



genau der Druck ausgeübt, welcher bei dem herrschenden Thermometer- und Barometerstande nöthig ist, um die Luft in *B* oder irgend ein anderes Gas auf den Normalzustand zu comprimiren.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolumens nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung der Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei dem Azotometer, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen und dergleichen, muss man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliesst, ohne das Gasvolumen erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dass die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht.

Fig. 132.



Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, dass die Ablesung des Volumens anzeigt, wie viel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein- für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äusserst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner

Klammer festgestellt, B und C aber gehoben, und zwar C um so viel mehr, dass in B das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man B und C gleichzeitig in ihren Federklammern in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in B, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von A steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmässig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von B sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Secunden mehr Zeit, als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Dass man die Gleichstellung der Niveaus von A und B genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen durch Visiren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visirlineal mit Libelle oder sonstwie erleichtern kann, ist selbstverständlich. Ueberhaupt soll die hier mitgetheilte Skizze nichts als das Princip des Apparates erläutern, und behält sich Lunge vor, irgend welche Verbesserungen im Einzelnen vorzunehmen. Im Uebrigen steht es jedem Fachgenossen frei, sich solche „Gasvolumeter" in beliebiger Art zusammenzustellen, und ersucht er nur, bei Anwendung des von ihm eingeführten Princips auch den von ihm dafür vorgeschlagenen Namen zu benutzen.

Auf eines muss schliesslich noch aufmerksam gemacht werden. In solchen Fällen, wo in das Gasmessrohr ausser dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muss auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. Bei einer in den „Berichten d. deutsch. chem. Gesell." 1890, Heft 4 beschriebenen Vorrichtung für Stickstoffbestimmungen nach Dumas wird dies derart gethan, dass man an dem Reductionsrohr unterhalb des Theilstriches 100 eine besondere Marke anbringt, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmessrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren specifisches Gewicht = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr auf 100, im Gasmessrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht compensirt. In genau gleicher Weise kann man bei den eigentlichen nitrometrischen Bestimmungen verfahren, wo man eine gewisse Menge Schwefelsäure über dem Quecksilber im Gasmessrohre hat. Hier ist jedoch die Sache ein wenig complicirter, da die Höhe der Säureschicht nicht immer die gleiche und auch ihr specifisches Gewicht etwas wechselnd sein wird. Lunge zieht deshalb vor, die nitrometrische Operation in einem besonderen Apparate vorzunehmen, und dann das Gas nur zur Messung in das Gasvolumeter überzuführen. Man kann für ersteres natürlich jedes beliebige Nitrometer verwenden; da man aber dazu kein graduirtes Rohr braucht, und ein schon vorhandenes Nitrometer günstiger als Gasmessrohr im Gasvolumeter selbst verwerthen kann, so benutzt man zur Reaction der Salpetrigsäure- und Salpetersäureverbindungen mit Schwefelsäure und Quecksilber lieber ein besonderes, ungetheiltes, weiteres Gefäss, in wel-

chem das Schütteln besser von statten geht als in einem langen engen Rohre. Fig. 131 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 132. *E* ist das für Nitrose etwa 100, für Salpeter (Dynamit u. s. w.) etwa 200 fassende Reactionsgefäss, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäss *E* ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel'sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dass das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt und verschliesst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaction durch Schütteln und lässt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, dass es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Ueber dieses stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* so weit ein, dass es mit *d* zusammenstösst. Nun hebt man *F* und senkt man *C* (wie in der Figur), und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliesst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch, und *B* zugleich auf den Theilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vortheil, dass man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reactionsgefäss *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, dass die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben, die übrigens kaum je merkliche Fehler verursachen werden. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche mit Anhängefläschchen, oder als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr, oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten u. s. w., je nach dem speciellen Gebrauche des Apparates.

Es ist nun ohne Weiteres klar, dass bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Reductionsrechnungen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reducirten Zustande abgelesen.

Handelsdünger.

Seit Beginn des Satzes der zweiten Auflage dieses Werkes sind bezüglich der Untersuchung der Thomasschlacke und der Stickstoffbestimmung in Handelsdüngern Vereinbarungen unter den deutschen Versuchsstationen getroffen worden, welche uns veranlassen, die folgenden Bestimmungsmethoden mitzutheilen.

Zu S. 861, Abs. 4: Bestimmung des Feinmehlgehaltes in der Thomasschlacke. 50 g Phosphatmehl werden in einem Siebe, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.

Die Differenz: 50 minus Gewicht des Siebrückstandes ist der Feinmehlgehalt.

Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke. 10 g Thomasphosphatmehl werden in einen trockenen Halbliterkolben gebracht, mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Umschwenken über freier Flamme erhitzt, bis die Masse möglichst weiss geworden ist und weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten wird mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Eine bisweilen entstehende Trübung des Filtrats (von sich ausscheidendem Gyps herrührend) kann unberücksichtigt bleiben.

50 ccm des klaren oder etwas getrübten Filtrats werden in ein Becherglas gebracht, mit 50 ccm Citratlösung (s. u.) versetzt und etwa 20 Minuten zur Seite gestellt, damit die Mischung sich kühle. Alsdann werden 25 bis 30 ccm Magnesiamixtur (s. u.) hinzugefügt. Um die Ausscheidung des Niederschlages zu befördern, wird mit einem Glasstabe, dessen unteres Ende mit einem Stückchen Gummischlauch überzogen ist, einige Minuten gerührt, wobei man die Wandungen des Becherglases mit dem Gummi reibt. Die Mischung bleibt einige Stunden oder auch über Nacht stehen. Der Niederschlag wird alsdann auf dem Filter gesammelt, mit 2 procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel über dem Bunsen'schen Brenner zuerst bei kleiner, darauf verstärkter Flamme bis zu vollständiger Veraschung der Filterkohle erhitzt, noch fünf Minuten lang im Rössler'schen Ofen geglüht, gewogen und nach Abzug der Filterasche als pyrophosphorsaures Magnesium in Rechnung gebracht.

Die Bestimmung der löslichen (S. 862, Abs. 5, b.) und wasserlöslichen (S. 861, Abs. 5, a.) Phosphorsäure der Superphosphate kann in gleicher Weise durch directe Fällung mittelst Citratlösung und Magnesiamixtur geschehen. Es werden 100 bezw. 50 ccm des Filtrats (je 1 g Superphosphat entsprechend) mit 25 cm Citratlösung und 25 bis 30 ccm Magnesiamixtur versetzt und wie oben weiter behandelt.

Darstellung der Citratlösung. 1200 g Citronensäure werden in vier Liter concentrirtem Ammoniak (specif. Gew. 0,9) und so viel Wasser gelöst, dass das Gesammtvolumen der Citratlösung sechs Liter beträgt.

Darstellung der Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammonchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen; nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

Zu S. 855: Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. a) In organischer Substanz bei Abwesenheit von Nitraten oder bei Gegenwart von nicht mehr als $^3/_4$ Proc. Nitratstickstoff.

1 g Substanz wird in ein aus Kaliglas hergestelltes Kochfläschchen von 300 bis 350 ccm Rauminhalt gebracht, mit zwei Tropfen (ca. 0,6 g) Quecksilber, 30 ccm concentrirter, reiner Schwefelsäure (welche pro Liter 20 g Baumöl enthält) und einem erbsengrossen Stück Paraffin (zur Verhütung zu starken Schäumens) versetzt.

Der Kolbeninhalt wird so lange gekocht, bis er farblos geworden ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird unter Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen von $^3/_4$ Liter Rauminhalt gebracht, nach dem Erkalten mit 100 ccm Natronlauge (30 Proc. Natriumhydroxyd enthaltend), darauf mit 25 ccm einer 5 procentigen Lösung von Schwefelkalium versetzt, gekocht, das entweichende Ammoniak in Halbnormal-Schwefelsäure aufgefangen und titrirt.

Bezüglich der hierbei anzuwendenden Vorrichtungen sei das Folgende bemerkt:

1. Die Kochfläschchen sind in schräger Lage auf einem Drahtnetz oder — noch besser — in Eisenblechschälchen, welche mit Rose'scher Metalllegirung (Gilbert) gefüllt sind, zu erhitzen.

2. Um das Stossen der mit überschüssiger Natronlauge abzudestillirenden Flüssigkeit zu vermeiden, bringt man einige Körnchen Zink in die Erlenmeyer'schen Fläschchen.

3. Die Ammoniakdestillation erfolgt am besten ohne Kühlung und währt circa 25 Minuten. Als Leitungsrohr bedient man sich eines gebogenen Glasrohres, an dessen beiden Schenkeln sich eine circa 100 ccm fassende Kugel befindet. Die eine dieser Kugeln verhindert ein Ueberspritzen der Natronlauge, die andere ein Zurücksteigen der vorgelegten Säure, in welche man das zu einer Spitze ausgezogene Ende der Dampfleitungsröhre tauchen lässt.

b) In Chilisalpeter und Düngermischungen mit mehr als $^3/_4$ Proc. Nitratstickstoff. 1 Thl. der Substanz wird mit 2 Thln. gebranntem Gyps innig verrieben. 3 g dieser Mischung bringt man in ein 350 ccm fassendes Kochfläschchen, fügt 50 ccm Phenolschwefelsäure (s. u.) hinzu und lässt die Mischung unter zeitweisem Umschwenken fünf bis zehn Minuten stehen, ohne sie zu erwärmen. Alsdann fügt man ganz allmälig und unter Abkühlung des Kolbens 2 bis 3 g Zinkstaub, sowie zwei Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, nach dem Erkalten in den Destillationskolben übergespült, mit 100 ccm Natronlauge und 25 ccm Schwefelkaliumlösung versetzt, worauf das Ammoniak abdestillirt wird.

Erforderliche Chemikalien:

1. Phenolschwefelsäure. 40 g Phenol (krystallisirte Carbolsäure) werden in reiner concentrirter Schwefelsäure (66° Bé.) gelöst und dann mit so viel Schwefelsäure verdünnt, dass das Gesammtvolumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt.

2. Gebrannter Gyps. Fein gepulvert und frei von Stickstoff.

3. Zinkstaub. Derselbe muss durch Auswaschen mit Wasser gereinigt und dann gut getrocknet werden.

4. Schwefelkaliumlösung. 250 g Schwefelkalium werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter verdünnt.

Kalk.

Zu S. 16: Die von Ransome und Sonnet angewendete Methode, das Cementrohmehl nicht erst in Ziegelform zu bringen, sondern direct zu brennen, hat sich nicht bewährt. Neben den alten intermittirenden Schachtöfen, dem Ringofen und den Dietzsch'schen Etageofen sind in allerneuester Zeit drei neue Ofenconstructionen zur Anwendung gelangt, der continuirliche Ofen von Professor Hauenschild in Oos (Baden), von du Pasquier und Kawalewsky in Grandchamp (Schweiz) und der von Schöfer in Lägerdorf (Holstein).

Cement.

Zu S. 18: Chemische Analyse. Die einzelnen Bestandtheile des Portland-Cementes liegen innerhalb folgender Grenzzahlen:

Kieselsäure, incl. Sand und Unlöslichem	20	bis	26	Proc.
Thonerde	3	„	9	„
Eisenoxyd	2	„	4	„
Calciumoxyd	57	„	66	„
Schwefelsäure			2	„
Magnesia			4	„
Alkalien	1	„	3	„
Glühverlust			3	„

Ein über 66 Proc. hinausgehender Gehalt an Calciumoxyd, über 4 Proc. hinausgehender Gehalt an Magnesia und ein über 4 Proc. hinausgehender Gehalt an schwefelsaurem Kalk (Gyps) gefährden die Volumenbeständigkeit des Cementes.

Zu S. 28: Vermischte Cemente. Auf Veranlassung des Vereins deutscher Portland-Cement-Fabrikanten arbeiteten die Herren R. und W. Fresenius im Jahre 1884 Methoden aus, um die Zumischung fremder Körper, speciell Hohofenschlacken und hydraulischen Kalk, im Cement zu entdecken. Sie zogen hierbei in Betracht:

a) Das specifische Gewicht. Dasselbe soll, im Schumann'schen Volumenometer ermittelt (siehe S. 20), nicht unter 3,1 liegen.

Da aber durch vielfache, auch vom Ref. angestellte Prüfungen constatirt wurde, dass unvermischte Handelswaare mit etwa 2,5 Proc. Glühverlust und hochfeiner Mahlung ein unter dieser Grenzzahl liegendes

specifisches Gewicht haben kann, wurde für die Folge dieselbe nur für ausgeglühte Waare festgehalten.

b) Glühverlust. 2 g Cement werden im Platintiegel 20 Minuten lang über einer einfachen Bunsen'schen Lampe geglüht. Das Mindergewicht des Tiegelinhaltes soll nicht erheblich mehr betragen als 2,59 Proc.

Thatsächlich stellt sich aber häufig der Glühverlust, auch der reinen Handelswaare, erheblich höher und wurde von Fresenius selbst in einer 1889 gefertigten Untersuchungsreihe auf 3,37 in maximo angegeben.

c) Das Verhalten zu Wasser (Alkalinität). 1 g Cement, welcher durch das 5000-Maschensieb gefeint ist, wird mit 100 ccm destillirtem Wasser 10 Minuten lang geschüttelt. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes Filter filtrirt. 50 ccm des Filtrats sollen bei der Titration mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zwischen 4 und 6,25 ccm verbrauchen.

Diese Grenze wurde in einer neuen Untersuchungsreihe von 1889 auf einen Minimalverbrauch von 3,00 und einen Maximalverbrauch von 7,20 ccm erweitert.

d) Verhalten zu Chamäleonlösung. 1 g des durch das 5000-Maschensieb gefeinten Cementes wird mit 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) behandelt und in die Flüssigkeit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung eingetröpfelt. 1 g Cement soll nicht mehr als 2,80 mg übermangansaures Kali verbrauchen. Diese Untersuchungsmethode ist vorzüglich geeignet, Hohofenschlacke im Cement nachzuweisen. Derartig vermischter Cement verbraucht 4 bis 40 mg übermangansaures Kali.

Zur Kennzeichnung des jetzigen Standpunktes der Cementfabrikation möge erwähnt werden, dass mit Hohofenschlacke, Kalkhydrat oder Calciumcarbonat vermischter Cement nur noch von sehr wenigen, drei bis vier, Fabriken in den Handel gebracht wird. Alle übrigen, etwa 60, dem Verbande deutscher Portland-Cement-Fabriken zugehörigen Werke haben sich verpflichtet, unter dem Namen Portland-Cement nur ein Erzeugniss in den Handel zu bringen, welches dadurch entsteht, dass eine innige Mischung von kalk- und thonhaltigen Stoffen als wesentlichen Bestandtheilen bis zur Sinterung gebrannt und bis zur Mehlfeinheit zerkleinert wird. Jedes Erzeugniss, welches auf andere Weise, als wir vorhin angegeben, entstanden ist, oder welchem während oder nach dem Brande fremde Körper beigemischt wurden, wird von dem genannten Verbande nicht als Portland-Cement anerkannt, und der Verkauf derartiger Erzeugnisse unter der Bezeichnung „Portland-Cement" wird als eine Täuschung des Käufers angesehen. Diese Erklärung bezieht sich jedoch nicht auf geringe Zusätze, welche zur Regelung der Abbindezeit des Portland-Cementes gemacht werden und bis zur Höhe von 2 Proc. zulässig sein sollen.

Thonwaaren.

Zu S. 74 u. folg. Bei der Anwendung von Pyroskopen zur Controle der Garbrandtemperatur in den Brennöfen der keramischen Industriezweige hat man gewisse Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, wenn man gegen Trugschlüsse gesichert sein will.

Es ist selbstverständlich, dass in diesen Oefen zur Zeit des Vollfeuers die Flammentemperatur in kurzen Zeiträumen eine sehr stark wechselnde sein kann. Gleich nach dem Einwerfen von frischen Brennstoffmengen, während welcher Zeit eine ziemlich vollständige Verbrennung bei einem geringen Luftüberschuss stattfindet, wird die Flammentemperatur wesentlich höher sein können als später, wenn die Verbrennung sich nur auf Berührung zwischen dem glühenden Kohlenstoff und der Luft beschränkt. Für den Ofeneinsatz wird diese, nach dem Aufwerfen frischer Brennstoffmengen zeitweise vorherrschende höhere Brenntemperatur nur eine allmälige Steigerung der Temperatur zur Folge haben, während die in ihrer Masse zum Ofeneinsatz verschwindend kleinen Pyroskope, wenn sie freistehend von der Stichflamme getroffen werden, umgeschmolzen werden können, ehe der ganze Ofeneinsatz auf die Temperatur gebracht ist, bei welcher sie schmelzen.

Um demnach Täuschungen im praktischen Brennbetriebe auszuschliessen, ist es unerlässlich, die Pyroskope einzubauen, so dass sie gegen die Einwirkung von Stichflamme vollkommen geschützt und nur durch einen Canal zu beobachten sind, der zu dem in der Einkarrthüre oder in den Ofenwandungen angeordneten Schauloche führt. Sind die Pyroskope derart geschützt, und beobachtet man ein Umschmelzen, so ist man sicher, dass der Ofeneinsatz auf die Temperatur erhitzt ist, bei welcher die betreffende Pyroskopmasse schmilzt.

Rübenzucker.

Anlässlich der Einführung des neuen Zuckersteuergesetzes vom 9. Juli 1887 (Einführung der Consumsteuer) hat sich der Bundesrath veranlasst gesehen, Ausführungsbestimmungen zu diesem Gesetze (an die Steuerstellen) zu erlassen, welche sich auf die Untersuchungen von Zuckerproducten erstrecken und welche wir im Auszuge mittheilen, indem wir gleichzeitig auf die Specialanleitung verweisen.

I. Bestimmung des Quotienten der Syrupe oder Melassen, welche weniger als 2 Proc. Invertzucker enthalten.

1) Es ist festzustellen, ob der Gehalt an Invertzucker unter 2 Proc. oder höher ist.

In einer Porcellanschale werden 10 g des zuvor durch Anwärmen dünnflüssig gemachten Syrups abgewogen und mit etwa 50 ccm warmen Wassers zur Lösung gebracht. Diese Lösung des Syrups bringt man in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche von etwa 200 ccm Inhalt und fügt 50 ccm Fehling'sche Lösung dazu. (Kupferlösung und Seignettesalz-Natronlauge werden getrennt aufbewahrt, wie früher beschrieben.) Die Flüssigkeit wird im Kochkolben bis zum Sieden erhitzt und zwei Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Absetzen des Niederschlages muss die Flüssigkeit noch klar erscheinen, nur in dem Falle enthält die Lösung weniger als 2 Proc. Invertzucker. Ist die Lösung nicht mehr blau gefärbt, sondern gelbgrün, so filtrirt man etwa 20 ccm der Kochflüssigkeit, setzt die gleiche Menge Essigsäure und dann einen oder zwei Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalze hinzu. War noch Kupfer in Lösung, so entsteht eine intensiv rothe Färbung.

2) Bestimmung des Gehaltes des Syrups nach Brix. Dieselbe geschieht nach den früher beschriebenen Methoden. Nach den Bestimmungen des Bundesrathes ist es auch gestattet, eine gewogene Menge Syrup mit dem gleichen Gewicht Wasser zu vermischen und dann zu spindeln. Die zu spindelnde Flüssigkeit muss eine Normaltemperatur von 17,5° besitzen, sonst muss eine Correctur nach der Stammer'schen

Tabelle (siehe früher) angebracht werden. Nach der Correctur wird das erhaltene Resultat mit 2 multiplicirt.

3) Polarisation des Syrups. Man wägt das halbe Normalgewicht des Syrups, 13,024 g, ab, und bringt es mit Hülfe von etwas warmem Wasser in ein Fünfzigcubikcentimeter-Kölbchen und setzt 5 ccm Bleiessig hinzu. Nach wenigen Minuten setzt sich der entstehende Niederschlag ab; ist die Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, so fährt man für den Fall, dass Bleiessig überhaupt noch einen Niederschlag darin hervorbringt, so lange mit dem Zusatz von Bleiessig fort, bis genügende Helligkeit erreicht ist; hierauf füllt man bis zur Marke auf. Ueberschüssiger Bleiessig darf jedoch nicht hinzugesetzt werden; ein neuer Tropfen davon muss in der filtrirten Flüssigkeit immer noch einen Niederschlag hervorrufen.

Nach der Filtration wird wie üblich polarisirt und das gefundene Resultat verdoppelt.

4) Berechnung des Quotienten aus den ermittelten Zahlen. Man berechnet den Quotienten nach der Formel

$$Q = \frac{100 . P}{B},$$

wo P die gefundene Polarisation bedeutet und B den Gehalt des Syrups nach der Brix-Spindel.

II. Untersuchung solcher Syrupe, welche 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten, stärkezuckerhaltiger und raffinosehaltiger Syrupe, sowie raffinosehaltiger fester Zucker.

Bei der Untersuchung der Syrupe, welche mehr als 2 Proc. Invertzucker enthalten, kann die Bestimmung des specifischen Gewichts bezw. der Grade Brix in derselben Weise geschehen, wie unter I. beschrieben. Es kann auch die directe Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers vorgenommen werden, jedoch nicht die directe Trockensubstanzbestimmung, da dieselbe bei invertzuckerhaltigen Syrupen sehr zeitraubend und oft schwierig für die Praxis ist. Bei der Berechnung des Quotienten ist nicht so zu verfahren, wie im Fabrikbetriebe, dass nur die Saccharose als Zucker gerechnet wird, sondern der vorhandene Invertzucker ist dadurch, dass $^1/_{20}$ der gefundenen Menge abgezogen wird, in Saccharose umzurechnen, zu der direct gefundenen Menge der letzteren hinzuzufügen und die Summe des Gesammtzuckers der Berechnung zu Grunde zu legen.

1) Es braucht auf die Anwesenheit von Stärkezucker überhaupt keine Rücksicht genommen zu werden.

Bei Untersuchungen von Syrupen, welche offenkundig frei von Stärkezucker sind, kann die Gesammtzuckerbestimmung in einer einzigen Handhabung ausgeführt werden.

Man wägt das halbe Normalgewicht (13,024 g) Syrup ab, löst in einem 100 ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser, setzt 5 ccm Salzsäure (von

38,8 Proc. HCl-Gehalt) hinzu und erwärmt auf 67 bis 70° C. im Wasserbade. Hat der Inhalt des Kolbens diesen Grad erreicht, so wird die Temperatur noch fünf Minuten auf 67 bis 70° unter häufigem Umschütteln gehalten. Man füllt zur Marke auf, verdünnt hierauf 50 ccm von den 100 ccm zum Liter, nimmt davon 25 ccm (entsprechend 0,1628 Substanz) in eine Kochflasche und setzt, um vorhandene freie Säure zu neutralisiren, 25 ccm einer Lösung von Natriumcarbonat hinzu, welche durch Lösen von 1,7 g wasserfreien Salzes zum Liter bereitet und vorräthig gehalten wird. Hierauf versetzt man mit 50 ccm der Soxhlet-Fehling'schen Lösung, erhitzt in derselben Weise wie bei der Invertzuckerbestimmung zum Sieden und hält die Flüssigkeit drei Minuten im Kochen. Da hier sämmtlicher Zucker invertirt ist, so kann Saccharose das Resultat der Reduction nicht beeinflussen, und durch ein zwei bis drei Minuten längeres Erwärmen wird nach Soxhlet das Resultat nicht beeinflusst.

Nach beendigtem Erhitzen wird die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen luftfreien Wassers verdünnt; man verfährt im Uebrigen genau wie bei der Invertzuckerbestimmung.

Um jeder Umrechnung des Invertzuckers in Saccharose überhoben zu sein, benutzt man die nebenstehende, für Invertzucker bei drei Minuten Kochdauer aufgestellte Tabelle, welche gestattet, aus der gefundenen Kupfermenge sogleich die entsprechende Menge an Saccharose zu berechnen.

(Die in der Literatur vorhandenen Tabellen können nicht angewandt werden, weil dieselben nicht für Invertzucker, sondern nur für Dextrose oder auch für Gemenge von Invertzucker mit Saccharose gelten.)

Beispiel: 25 ccm der, wie oben beschrieben, berechneten Lösung des invertirten Syrups = 0,1628 Substanz geben bei der Reduction 0,1628 Kupfer, diese entsprechen 0,082 g Zucker, demnach vorhanden im Syrup 50,4 Proc. Zucker.

2) Der zu untersuchende Syrup kann Stärkezuckersyrup enthalten.

Man führt zunächst eine Polarisation des Syrups direct in bekannter Weise aus.

Um festzustellen, ob Stärkezucker (Dextrose) vorhanden ist oder nicht, wird das halbe Normalgewicht (13,024 g) in der unter 1. beschriebenen Weise im 100 ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Salzsäure von 38,8 Proc. HCl bei 67 bis 70° invertirt. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt und mit $^1/_2$ bis 1, bei dunklen Syrupen auch mit 2 bis 3 g Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder mit Blutkohle, welche man in trockenem Zustande in das 100 ccm-Kölbchen direct bringt, entfärbt. Wird Blutkohle angewandt, so ist der Absorptionsfactor für Invertzucker für das betreffende Präparat festzustellen und je nach der angewandten Menge eine Correctur der am Polarimeter abgelesenen Zahl anzubringen, wenn die Linksdrehung genau festgestellt wird. Im vorliegenden Falle genügt es, bei annähernder Temperatur

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzucker- (Saccharose-) Gehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei drei Minuten Kochdauer.

Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg
40	79,0	73	145,2	106	208,6	139	269,1
41	81,0	74	147,1	107	210,5	140	270,9
42	83,0	75	149,1	108	212,3	141	272,7
43	85,2	76	151,1	109	214,2	142	274,5
44	87,2	77	153,0	110	216,1	143	276,3
45	89,2	78	155,0	111	217,9	144	278,1
46	91,2	79	156,9	112	219,8	145	279,9
47	93,3	80	158,9	113	221,6	146	281,6
48	95,3	81	160,8	114	223,5	147	283,4
49	97,3	82	162,8	115	225,3	148	285,2
50	99,3	83	164,7	116	227,2	149	286,9
51	101,3	84	166,6	117	229,0	150	288,8
52	103,3	85	168,6	118	230,9	151	290,5
53	105,3	86	170,5	119	232,8	152	292,3
54	107,3	87	172,4	120	234,6	153	294,0
55	109,4	88	174,3	121	236,4	154	295,7
56	111,4	89	176,3	122	238,3	155	297,5
57	113,4	90	178,2	123	240,2	156	299,2
58	115,4	91	180,1	124	242,0	157	300,9
59	117,4	92	182,0	125	243,9	158	302,6
60	119,5	93	183,9	126	245,7	159	304,3
61	121,5	94	185,8	127	247,5	160	306,1
62	123,5	95	187,8	128	249,3	161	307,8
63	125,4	96	189,7	129	251,2	162	309,5
64	127,4	97	191,6	130	252,9	163	311,3
65	129,4	98	193,5	131	254,7	164	313,0
66	131,4	99	195,4	132	256,5	165	314,7
67	133,4	100	197,3	133	258,3	166	316,4
68	135,3	101	199,2	134	260,1	167	318,1
69	137,3	102	201,1	135	261,9	168	319,9
70	139,3	103	202,9	136	263,7	169	321,6
71	141,3	104	204,8	137	265,5	170	323,3
72	143,2	105	206,7	138	267,3		

von 20° C. dieselbe festzustellen. Unverfälschte Syrupe nehmen erfahrungsmässig häufig nicht ganz die normale Linksdrehung an, welche 0,33 mal so gross wie die ursprüngliche Rechtsdrehung ist, doch beträgt dieselbe immer mindestens den fünften Theil der ursprünglichen Rechtsdrehung. Es muss also ein Syrup von 55 Polarisation mindestens nach der Inversion eine Linksdrehung von — 11, auf das ganze Normalgewicht berechnet, zeigen. Würde dieser Syrup statt dessen alsdann nur eine Drehung von — 10 oder weniger oder gar Rechtsdrehung annehmen, so ist derselbe als mit Stärkezuckersyrup versetzt zu betrachten.

Ist in der vorgeschriebenen Weise Abwesenheit von Stärkezucker (Dextrose) nachgewiesen, so wird die unter 1. beschriebene gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Gesammtzuckers angewandt und in der dort angegebenen Weise das Resultat berechnet.

Ist hingegen die Anwesenheit von Stärkezucker erwiesen, so muss zur Feststellung des Gesammtzuckergehaltes der Weg eingeschlagen werden, dass zu der Polarisation der bereits vorhandene Invertzucker, welcher sich aus dem directen Reductionsvermögen des Syrups gegen Fehling'sche Lösung berechnet, hinzugerechnet wird.

Man verfährt dann, indem die Fehling'sche Lösung nach Soxhlet's Vorschrift benutzt wird, wie jetzt üblich ist. Nur muss man, da für 10 g Substanz, welche zur Invertzuckerbestimmung gewöhnlich angewandt werden, die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst ausprobiren, welche Substanzmenge genommen werden darf. Dies geschieht am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 ccm löst, in mehrere Reagensgläser je 5 ccm Fehling'sche Lösung bringt und je 8, 6, 4, 2 ccm der Syruplösung in die einzelnen Reagensgläser mit Fehling'scher Lösung aus einer graduirten Pipette laufen lässt und aufkocht, bis schliesslich derjenige Punkt erreicht ist, wo die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird.

Ist dies bei 6 ccm der Fall, so wägt man 6 g Substanz zur Analyse ab, bei 4 ccm 4 g Substanz, löst in 50 ccm Wasser und versetzt ohne vorherige Klärung mit Bleiessig und 50 ccm Fehling'scher Lösung, kocht zwei Minuten und verfährt weiter in der Weise, wie für die Untersuchung fester Zucker auf Invertzucker üblich ist.

Die Berechnung des Invertzuckers geschieht nach der Tabelle von Meissl. (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. d. D. R. 1883, S. 768.)

Es sei

I. $\frac{Cu}{2}$ = annähernde absolute Menge Invertzucker = Z.

II. $Z \times \frac{100}{p}$ = annähernde procent. Menge Invertzucker = y.

III. $\frac{100 . \text{Pol.}}{\text{Pol.} \times y}$ = R Verhältnisszahl für den Rohrzucker.

$100 - R = I$ Verhältnisszahl für den Invertzucker.

$R : Z$ Verhältniss von Rohrzucker : Invertzucker = 6.

IV. $\frac{\text{Cu}}{p} \times F$ = richtige Procente Invertzucker.

Cu bedeutet in dieser Formel die Menge des gewogenen Kupfers, p bedeutet die Menge der angewandten Substanz, Pol. bedeutet die Polarisation, Z dient zur Orientirung für die verticale Spalte nachstehender Tabelle, $R:Z$ dient zur Orientirung für die horizontale Spalte der Tabelle.

Man benutzt jene Spalten, die dem gefundenen Werthe von Z und $R : Z$ am nächsten kommen; dort, wo die verticale und horizontale Spalte zusammentreffen, findet sich in der folgenden Tabelle der gesuchte Factor F.

Factoren zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker (Saccharose).

Rohrzucker (Saccharose) zu Invertzucker $R : Z$	Milligramme Invertzucker = Z.									
	245	225	200	175	150	125	100	75	50	
90 : 10	56,2	55,1	54,1	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2	Factoren = F.
91 : 9	56,2	55,1	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7	
92 : 8	56,2	54,6	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3	
93 : 7	55,7	54,1	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8	
94 : 6	55,7	54,1	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9	
95 : 5	55,7	53,6	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5	
96 : 4	—	—	52,1	51,2	50,7	49,8	48,9	47,7	46,9	
97 : 3	—	—	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1	
98 : 2	—	—	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0	
99 : 1	—	—	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1	

Beispiel. Die Polarisation eines Zuckers (event. Syrups) sei 86,4 und es seien für 3,256 g Substanz = p, 0,290 g Kupfer = Cu gefunden, so ist

$$\text{I.} \quad \frac{\text{Cu}}{2} = \frac{0{,}290}{2} = 0{,}145 = Z.$$

$$\text{II.} \quad Z \times \frac{100}{p} = 0{,}145 \times \frac{100}{3{,}256} = 4{,}45 = I.$$

$$\text{III.} \quad \frac{100 \times \text{Pol.}}{\text{Pol.} + y} = \frac{8640}{86{,}4 + 4{,}45} = 95{,}1 = R.$$

$$100 - R = 100 - 95{,}1 = Z;\ R : Z = 95{,}1 : 4{,}9.$$

Um nun den Factor F zu finden, muss die richtige Vertical- und Horizontalspalte aufgesucht werden. Dem Werthe von $Z = 145$ kommt

die mit 150 überschriebene Spalte am nächsten; dem Verhältniss $R:Z = 95{,}1:4{,}9$ kommt in der Horizontalspalte das Verhältniss von 95 : 5 am nächsten, am Kreuzungspunkte dieser zwei Spalten findet sich der Factor 51,2, mit Hülfe dessen die letzte Rechnung ausgeführt wird:

$$\text{IV.}\quad \frac{Cu}{p} \times F = \frac{0{,}290}{3{,}256} \times 51{,}2 = 4{,}56 \text{ Proc. Invertzucker.}$$

Der Invertzucker ist in Saccharose umzurechnen, indem $^1/_{20}$ der gefundenen Menge abgezogen wird; erhalten dem entsprechend 4,56 — 0,23 = 4,33 Saccharose. Die Menge Saccharose ist zur Polarisation hinzuzurechnen und aus den Graden Brix und der Summe in bekannter Weise der Quotient.

3. **Es ist auf die Anwesenheit von Raffinose Rücksicht zu nehmen.**

Ist die Anwesenheit von Raffinose zu berücksichtigen, so wird auf folgende Weise verfahren:

a) es wird in bekannter Weise die Polarisation des Zuckers bestimmt;

b) es wird die Polarisation des Zuckers nach der Inversion bei genau 20° C. bestimmt.

Die Ausführung der Inversion geschieht unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln nach der oben unter 1. und 2. beschriebenen Methode. Das halbe Normalgewicht (13,024 g) wird im 100 ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Salzsäure (von 38,8 Proc. HCl) $7^1/_2$ bis 10 Minuten auf 60 bis 70° C. erwärmt. Nach dem Auffüllen bis zur Marke, Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20° C. ausgeführt.

Zur Berechnung des Resultates dienen folgende beide Formeln:

$$Z(\text{Zucker}) = \frac{0{,}5188\,P - I}{0{,}845} \quad \text{und} \quad R(\text{Raffinose}) = \frac{P - Z}{1{,}85}\,^{1)},$$

wo P die directe Polarisation und I diejenige nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet.

---

[1]) Nach neuesten Untersuchungen von Tollens und Herzfeld, Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. d. D. R. 1890, S. 198, muss die oben angeführte Formel etwas abgeändert werden, und zwar in folgende Werthe:

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - I}{0{,}8390}$$

und für Raffinose:

$$R = \frac{P - Z}{1{,}85}.$$

Die Beobachtung der Polarisation der invertirten Flüssigkeit kann auch bei einer von 20° abweichenden Temperatur, am besten jedoch zwischen 16 und 24°, geschehen. Die beobachtete Linksdrehung ist dann nach Herzfeld (ebend. S. 210) mittelst folgenden Ausdruckes direct auf 20° umzurechnen:

$$I.20 = It \times 0{,}0038\,S\,(20 - t),$$

wobei S die Clerget'sche Summe der Rechts- und Linksdrehung bedeutet.

Erst nachdem die Umrechnung geschehen, schreitet man zur Ausrechnung des Zucker- und Raffinosegehaltes mittelst der obigen Formeln.

Bezüglich des Invertzuckers wird wie bei den gewöhnlichen Syrupen verfahren. Hat die Probe unter 2 Proc. Invertzucker, so kann seine Menge bei der Quotientenberechnung vernachlässigt werden. Sind jedoch 2 Proc. oder mehr Invertzucker vorhanden, so wird die Menge desselben quantitativ nach der Methode Meissl, wie unter 2. beschrieben, bestimmt und als Saccharose berechnet werden. Bei Benutzung der Meissl'schen Tabelle ist zu beachten, dass die Raffinose bei Aufsuchung des Rechnungsfactors der Saccharose gleich zu achten ist, demnach für den Meissl'schen Werth Pol. überall die Summe von Zucker und Raffinose einzusetzen ist.

Die Berechnung des Quotienten erfolgt aus den Graden Brix und die Summe des Gehaltes an Zucker und Invertzucker, auf Zucker umgerechnet, ohne Berücksichtigung der Raffinose.

Beispiel. Bei Untersuchung eines Syrups seien gefunden: 85,6° Brix, 76,6 directe Polarisation; — 3 Pol. nach der Inversion.

Hieraus berechnet sich nach obiger Formel:

$$\frac{0{,}5188\,.\,76{,}6 + 3}{0{,}845} = 50{,}5 \text{ Zucker und } \frac{76{,}6 - 50{,}5}{1{,}85} = 14{,}1 \text{ Raffinose.}$$

Es seien ausserdem 2,1 Proc. Zucker als Invertzucker gefunden, dann beträgt die Summe des Zuckers 50,5 + 2 . 1 = 52,6 und der Quotient 61,4.

Die Anwendung der vorbeschriebenen Untersuchungsmethode der Syrupe unter Berücksichtigung des Raffinosegehaltes ist nur statthaft, wenn kein Stärkezucker vorhanden ist. Ist Stärkezucker zugegen, so tritt die unter 2. beschriebene, im Allgemeinen für Stärkezuckersyrupe geltende Untersuchungsmethode in Anwendung.

Die Prüfung auf Stärkezucker kann jedoch nicht nach der unter 2. beschriebenen allgemeinen Methode ausgeführt werden, da raffinosehaltige Syrupe eine schwächere Linksdrehung nach der Inversion annehmen, als dem fünften Theil der Rechtsdrehung entspricht. Die Rechtsdrehung beziehungsweise Linksdrehung nach der Inversion solcher Syrupe liegt aber stets innerhalb bestimmter Grenzen, welche die nachstehenden, einfach und bequem zu benutzenden Tabellen erkennen lassen.

Liegt daher ein angebliches raffinosehaltiges Product vor, so wird die Untersuchung in jedem Falle nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt und der Gehalt an Zucker und Raffinose berechnet. Man vergleicht hierauf die beobachteten Polarisationen und den aus dem gefundenen Zucker- und Raffinosegehalt mittelst der Tabelle berechneten. Die beobachtete Rechtsdrehung darf nicht mehr als 5° höher sein, die Linksdrehung nicht mehr als 5° weiter nach der positiven Seite zu liegen, als sie sich aus der Tabelle berechnen, anderenfalls ist Stärkezucker sicher zugegen, die Raffinoseformel nicht mehr anwendbar und die Untersuchung des Syrups nach dem unter 2. für stärkezuckerhaltige Syrupe vorgeschriebenen Verfahren auszuführen.

Tabelle zur Erkennung der Anwendbarkeit der Raffinoseformel bei der Untersuchung von Syrupen.

A. Directe Polarisation eines Gemenges von Zucker und wasserfreier Raffinose für 26,046 g. Substanz zu 100 ccm.

$P = Z + 1{,}85\ R.$

Z =	R =																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
41 Proc.	42,9	44,7	46,6	48,4	50,3	52,1	54,0	55,8	57,7	59,5	61,4	63,2	65,1	66,9	68,8	70,6	72,5	74,3	76,2	78,0
42 „	43,9	45,7	47,6	49,4	51,3	53,1	55,0	56,8	58,7	60,5	62,4	64,2	66,1	67,9	69,8	71,6	73,5	75,3	77,2	79,0
43 „	44,9	46,7	48,6	50,4	52,3	54,1	56,0	57,8	59,7	61,5	63,4	65,2	77,1	68,9	70,8	72,6	74,5	76,3	78,2	80,0
44 „	45,9	47,7	49,6	51,4	53,3	55,1	57,0	58,8	60,7	62,5	64,4	66,2	68,1	69,9	71,8	73,6	75,5	77,3	79,2	81,0
45 „	46,9	48,7	50,6	52,4	54,3	56,1	58,0	59,8	61,7	63,5	65,4	67,2	69,1	70,9	72,8	74,6	76,5	78,3	80,2	82,0
46 „	47,9	49,7	51,6	53,4	55,3	57,1	59,0	60,8	62,7	64,5	66,4	68,2	70,1	71,9	73,8	75,6	77,5	79,3	81,2	83,0
47 „	48,9	50,7	52,6	54,4	56,3	58,1	60,0	61,8	63,7	65,5	67,4	69,2	71,1	72,9	74,8	76,6	78,5	80,3	82,2	84,0
48 „	49,9	51,7	53,6	55,4	57,3	59,1	61,0	62,8	64,7	66,5	68,4	70,2	72,1	73,9	75,8	77,6	79,5	81,3	83,2	85,0
49 „	50,9	52,7	54,6	56,4	58,3	60,1	62,0	63,8	65,7	67,5	69,4	71,2	73,1	74,9	76,8	78,6	80,5	82,3	84,2	86,0
50 „	51,9	53,7	55,6	57,4	59,3	61,1	63,0	64,8	66,7	68,5	70,4	72,2	74,1	75,9	77,8	79,6	81,5	83,3	85,2	87,0
51 „	52,9	54,7	56,6	58,4	60,3	62,1	64,0	65,8	67,7	69,5	71,4	73,2	75,1	76,9	78,8	80,6	82,5	84,3	86,2	88,0
52 „	53,9	55,7	57,6	59,4	61,3	63,1	65,0	66,8	68,7	70,5	72,4	74,2	76,1	77,9	79,8	81,6	83,5	85,3	87,2	89,0
53 „	54,9	56,7	58,6	60,4	62,3	64,1	66,0	67,8	69,7	71,5	73,4	75,2	77,1	78,9	80,8	82,6	84,5	86,3	88,2	90,0
54 „	55,9	57,7	59,6	61,4	63,3	65,1	67,0	68,8	70,7	72,5	74,4	76,2	78,1	79,9	81,8	83,6	85,5	87,3	89,2	91,0
55 „	56,9	58,7	60,6	62,4	64,3	66,1	68,0	69,8	71,7	73,5	75,4	77,2	79,1	80,9	82,8	84,6	86,5	88,3	90,2	92,0
56 „	57,9	59,7	61,6	63,4	65,3	67,1	69,0	70,8	72,7	74,5	76,4	78,2	80,1	81,9	83,8	85,6	87,5	89,3	91,2	93,0
57 „	58,9	60,7	62,6	64,4	66,3	68,1	70,0	71,8	73,7	75,5	77,4	79,2	81,1	82,9	84,8	86,6	88,5	90,3	92,2	94,0
58 „	59,9	61,7	63,6	65,4	67,3	69,1	71,0	72,8	74,7	76,5	78,4	80,2	82,1	83,9	85,8	87,6	89,5	91,3	93,2	95,0
59 „	60,9	62,7	64,6	66,4	68,3	70,1	72,0	73,8	75,7	77,5	79,4	81,2	83,1	84,9	86,8	88,6	90,5	92,3	94,2	96,0
60 „	61,9	63,7	65,6	67,4	69,3	71,1	73,0	74,8	76,7	78,5	80,4	82,2	84,1	85,9	87,8	89,6	91,5	93,3	95,2	97,0

B. Polarisation eines Gemenges von Saccharose und wasserfreier Raffinose nach der Inversion.

(Die Werthe gelten für das ganze Normalgewicht.)

$I = -0{,}327\ Z + 0{,}96\ R.$

Z =	R =																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
41 Proc.	—12,4	—11,4	—10,5	— 9,5	— 8,6	— 7,6	— 6,6	— 5,7	— 4,7	— 3,8	—2,8	—1,8	—0,9	+0,1	+1,0	+2.0	+2,9	+3,9	+4,8	+5,8
42 „	—12,7	—11,7	—10,8	— 9,8	— 8,9	— 7,9	— 6,9	— 6,0	— 5,0	— 4,1	—3,1	—2,1	—1,2	—0,2	+0,7	+1,7	+2,6	+3,6	+4,5	+5,5
43 „	—13,1	—12,1	—11,2	—10,2	— 9,3	— 8,3	— 7,3	— 6,4	— 5,4	— 4,5	—3,5	—2,5	—1,6	—0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2	+4,1	+5,1
44 „	—13,4	—12,4	—11,5	—10,5	— 9,6	— 8,6	— 7,6	— 6,7	— 5,7	— 4,8	—3,8	—2,8	—1,9	—0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9	+3,8	+4,8
45 „	—13,7	—12,7	—11,8	—10,8	— 9,9	— 8,9	— 7,9	— 7,0	— 6,0	— 5,1	—4,1	—3,1	—2,2	—1,2	—0,3	+0,7	+1,6	+2,6	+3,5	+4,5
46 „	—14,0	—13,0	—12,1	—11,1	—10,2	— 9,2	— 8,2	— 7,3	— 6,3	— 5,4	—4,4	—3,4	—2,5	—1,5	—0,6	+0,4	+1,3	+2,3	+3,2	+4,2
47 „	—14,4	—13,4	—12,5	—11,5	—10,6	— 9,6	— 8,6	— 7,7	— 6,7	— 5,8	—4,8	—3,8	—2,9	—1,9	—1,0	+0,0	+0,9	+1,9	+2,8	+3,8
48 „	—14,7	—13,7	—12,8	—11,8	—10,9	— 9,9	— 8,9	— 8,0	— 7,0	— 6,1	—5,1	—4,1	—3,2	—2,2	—1,3	—0,3	+0,6	+1,6	+2,5	+3,5
49 „	—15,0	—14,0	—13,1	—12,1	—11,2	—10,2	— 9,2	— 8,3	— 7,3	— 6,4	—5,4	—4,4	—3,5	—2,5	—1,6	—0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2
50 „	—15,3	—14,3	—13,4	—12,4	—11,5	—10,5	— 9,5	— 8,6	— 7,6	— 6,7	—5,7	—4,7	—3,8	—2,8	—1,9	—0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9
51 „	—15,7	—14,7	—13,8	—12,8	—11,9	—10,9	— 9,9	— 9,0	— 8,0	— 7,1	—6,1	—5,1	—4,2	—3,2	—2,3	—1,3	—0,4	+0,6	+1,5	+2,5
52 „	—16,0	—15,0	—14,1	—13,1	—12,2	—11,2	—10,2	— 9,3	— 8,3	— 7,4	—6,4	—5,4	—4,5	—3,5	—2,6	—1,6	—0,7	+0,3	+1,2	+2,2
53 „	—16,3	—15,3	—14,7	—13,4	—12,5	—11,5	—10,5	— 9,6	— 8,6	— 7,7	—6,7	—5,7	—4,8	—3,8	—2,9	—1,9	—1,0	+0,0	+0,9	+1,9
54 „	—16,6	—15,6	—14,7	—13,7	—12,8	—11,8	—10,8	— 9,9	— 8,9	— 8,0	—7,0	—6,0	—5,1	—4,1	—3,2	—2,2	—1,3	—0,3	+0,6	+1,6
55 „	—17,0	—16,0	—15,1	—14,1	—13,2	—12,2	—11,2	—10,3	— 9,3	— 8,4	—7,4	—6,4	—5,5	—4,5	—3,6	—2,6	—1,7	—0,7	+0,2	+1,2
56 „	—17,3	—16,3	—15,4	—14,4	—13,5	—12,5	—11,5	—10,6	— 9,6	— 8,7	—7,7	—6,7	—5,8	—4,8	—3,9	—2,9	—2,0	—1,0	—0,1	+0,9
57 „	—17,6	—16,6	—15,7	—14,7	—13,8	—12,8	—11,8	—10,9	— 9,9	— 9,0	—8,0	—7,0	—6,1	—5,1	—4,2	—3,2	—2,3	—1,3	—0,4	+0,6
58 „	—17,9	—16,9	—16,0	—15,0	—14,1	—13,1	—12,1	—11,2	—10,2	— 9,3	—8,3	—7,3	—6,4	—5,4	—4,5	—3.5	—2,6	—1,6	—0,7	+0,3
59 „	—18,3	—17,3	—16,4	—15,4	—14,5	—13,5	—12,5	—11,6	—10,6	— 9,7	—8,7	—7,7	—6,8	—5,8	—4,9	—3,9	—3,0	—2,0	—1,1	—0,1
60 „	—18,6	—17,6	—16,7	—15,7	—14,8	—13,8	—12,8	—11,9	—10,9	—10,0	—9,0	—8,0	—7,1	—6,1	—5,2	—4,2	—3,3	—2,3	—1,4	—0,4

III. Untersuchung fester Zucker auf Raffinose.

Die Untersuchungsmethode für raffinosehaltige Syrupe ist auch auf feste Zucker anwendbar. Man bestimmt bei denselben die directe Polarisation in üblicher Weise, diejenige nach der Inversion mittelst des halben Normalgewichtes genau wie für die Syrupe unter 3 b) angegeben, und berechnet den Zucker- und Raffinosegehalt mit Hülfe der beiden unter 3. angegebenen Formeln.

Scheibler's rechnerische Controlmethode. Zu diesem Behuf wird Polarisation, Wasser, Asche (Salze) des Zuckers bestimmt, der organische Zucker wird gleich den Salzen gesetzt und die Summe von Polarisation, Wasser, Asche und dem auf diese Weise berechneten Nichtzucker genommen. Die Summe beträgt in allen Fällen, wo Raffinose in bestimmbaren Mengen zugegen ist, über 100; beträgt sie unter 100, so ist anzunehmen, dass der Zucker frei von Raffinose ist.

Der Zuckergehalt an Raffinose wird wie folgt berechnet.

Der Procentgehalt an Wasser plus der doppelten Asche wird von 100 abgezogen. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Zucker plus wasserfreier Raffinose. Setzen wir die dafür erhaltene Zahl $= a$, bezeichnen wir mit p die gefundene Polarisation, mit x den vorhandenen Zucker, mit y die vorhandene Raffinose, so ist:

$$x + 1{,}85\,y = p$$

$$x + y = a,$$

$$x \text{ Zuckergehalt} = \frac{1{,}85\,a - p}{0{,}85},$$

$$y \text{ Raffinosegehalt} = \frac{a - 1{,}85\,a - p}{0{,}85}.$$

Die Grenze für Versuchsfehler ist auf wenigstens 0,3 festzusetzen. da das Resultat für den praktischen Gebrauch sonst zu unsicher.

Beispiel. Ein Zucker polarisirt 99,7, gebe 0,4 Wasser und 0,1 Asche; dann wäre die Gesammtsumme 100,3, a wäre 99,4 [100 — 0,4 — 0,2 (doppelte Asche)]; p . 97,7. — Der Zuckergehalt wäre 90,05 und der Raffinosegehalt (y) 0,3.

Es empfiehlt sich, die Anwendung der Raffinoseformel (Tollens und Herzfeld'sche verbesserte Formel, siehe oben S. 767, Anmerkung) auf solche Zucker zu beschränken, in denen wirkliche Raffinose vermuthet werden kann, also wesentlich auf die Nachproducte der Melasseentzuckerungsverfahren, insbesondere des Osmose- und Strontianverfahrens. Neuerdings sind auch grössere Mengen Raffinose in ganz normalen Melassen der Rübenzuckerfabriken gefunden worden. Von einer Bestimmung der Raffinose in Producten, welche mehr als 2 Proc. Invertzucker enthalten, rathen wir abzusehen, da die optische Bestimmung der Saccharose zu unsicher ist, indem bei der Fabrikation entstandener Invertzucker bei der Weiterverarbeitung der Producte seine Linksdrehung

verliert und schliesslich rechtsdrehend wird, und dieser rechtsdrehend gewordene Invertzucker dann beim Behandeln mit Salzen nach Clerget wieder seine Linksdrehung annimmt und deshalb die Rechtsdrehung der Raffinose bei der Inversion verdecken wird. Wollte man die Bestimmungen dennoch ausführen, so müsste man hierbei die Wortmann'schen Formeln anwenden, da die gewöhnliche Formel ganz unsichere Resultate giebt.

Wortmann (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. d. D. R. 39, 767) hat mittelst Gemengen von Saccharose, Invertzucker und Raffinose controlirte und für richtig befundene Formeln aufgestellt, auf welche wir verweisen.

Methode der qualitativen Prüfung der Raffinose[1]. Die Gegenwart von Raffinose kann bewiesen werden durch Polarisation einer Gesammtreduction gegen Fehling'sche Lösung; Voraussetzung ist hierbei, dass Dextrose nicht vorhanden ist, da dieselbe ein ähnliches Reductionsvermögen wie die Raffinose besitzt. Man kann sich aber leicht mit Hülfe von Creydt's Schleimsäuremethode überzeugen, ob Raffinose vorhanden oder nicht. Da es jedoch häufig nicht gelingt, dieselbe in Producten mit viel organischem Nichtzucker nachzuweisen, so muss derselbe vor der Oxydation der Substanz mit Salpetersäure möglichst entfernt werden. Zum qualitativen Nachweise von wenig Raffinose in festem Zucker behandelt man eine grössere Menge der Probe mit heissem Methylalkohol und wäscht damit den die Hauptmenge der Raffinose enthaltenden Syrup ab. Dieser Syrup wird nach dem Verjagen des Alkohols mit Strontianhydrat mindestens eine Stunde kräftig gekocht. Melassen-Syrupe kocht man ebenfalls direct, um Zucker-Raffinose als Strontiumsaccharat zu fällen. Es muss anhaltend erhitzt werden, weil sonst die Fällung der Raffinose unvollkommen ist.

Auf 100 g Melasse werden 180 g Strontianhydrat und 500 g Wasser angewandt, das Erhitzen der Massen wird in einem emaillirten Topfe vorgenommen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit heisser Strontianlauge wird derselbe mit Kohlendioxyd zersetzt, das Filtrat zur Füllmasse eingedampft und diese mit Salpetersäure nach Creydt's Vorschrift oxydirt. Sind nennenswerthe Mengen Raffinose in der Probe vorhanden gewesen, so tritt nach mehrtägigem Stehen Abscheidung von Schleimsäure ein.

Der Zusatz von 0,5 g Schleimsäure und Wägung des nach drei Tagen entstandenen Niederschlages nach Creydt's Vorschrift empfiehlt sich nach Herzfeld, als ungenau, nicht.

---

[1] Herzfeld, Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. d. D. R. (1890), S. 210.

ALPHABETISCHES REGISTER.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

N.

Q.

R.

W.

X.

Z.